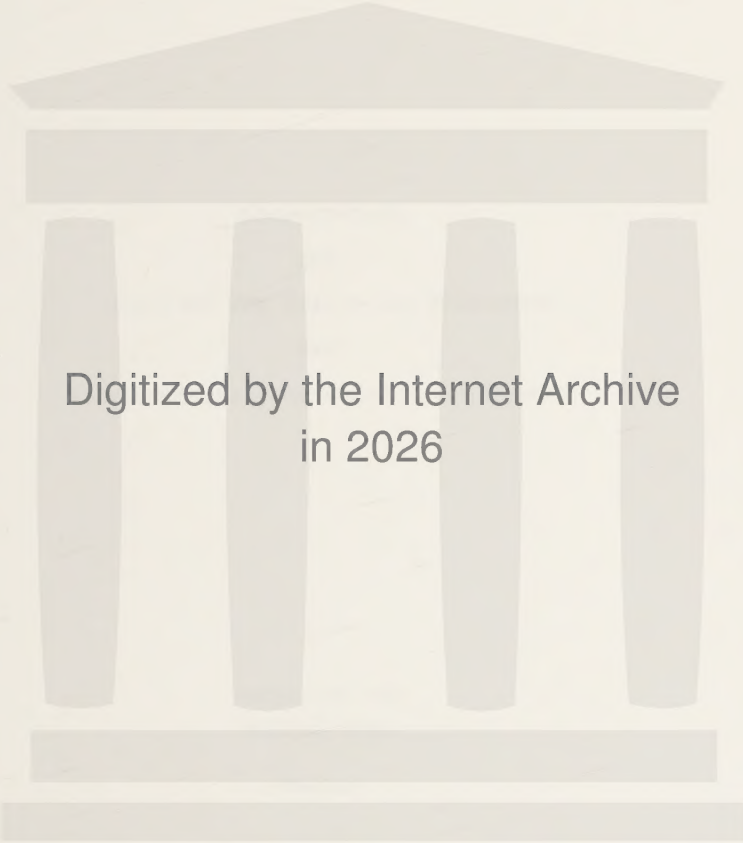


Speicherung und Reaktivität
des Silaethens $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$

Hubert Köpf

*Diss
München
1985*



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554826_0019

Speicherung und Reaktivität
des Silaethens $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$

Dissertation
der
Fakultät für Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von
Hubert Köpf
München

1985

1. Berichterstatter: Prof.Dr.N.Wiberg

2. Berichterstatter: Prof.Dr.W.Beck

Tag der mündlichen Prüfung: 15.10.1985

Für meine Eltern und Uschi

Besser als Nix is....

Karl Valentin

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 1981 bis September 1985 am Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter der Anleitung von

Herrn Prof.Dr.N.Wiberg

erstellt, dem an dieser Stelle für seine wissenschaftlichen Anregungen und die stets freundliche Förderung gedankt sei.

Besonders bedanke ich mich bei meinen Laborkollegen Dr.G.Fischer, Frl. H.S.Hwang, Dr.P.Karampatses, Ch.-K.Kim, E.Kühnel, M.Link, Dr.O.Schieda, K.Schurz, H.Schuster und Dr.G.Wagner für deren wertvolle Zusammenarbeit im Forschungsalltag.

Dank gebührt auch Frl. E.Eichin, Frau D.Ewald und allen anderen Mitarbeitern dieses Hauses für zahllose Messungen und wissenschaftliche Hilfestellungen, die mir das Zustandekommen dieser Arbeit ermöglichten.

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen und Symbole

R	Organylrest
X	funktioneller Rest
Ph	Phenyl
Me	Methyl
Et	Ethyl
t-Bu, ^t Bu	tert.-Butyl
i-Pr, ⁱ Pr	iso-Propyl
c-Hex	cyclo-Hexyl
SPh	Mercaptophenyl
Ph ₂ PO ₄	Diphenylphosphato
DMB	2,3-Dimethyl-1,3-butadien
Et ₂ O	Diethylether
THF	Tetrahydrofuran
Pe	Pentan
Bz	Benzol
Kp.	Kochpunkt
Fp.	Festpunkt
Sublp.	Sublimationspunkt
Lsm.	Lösungsmittel
RT	Raumtemperatur
ÖV	Ölpumpenvakuum
HV	Hochvakuum
$\frac{M}{r}$	relative Molmasse
MS	massenspektrometrisch
$\frac{m}{z}$	relative Masseneinheiten
m*	metastabiler peak
rel. Int.	relative Intensität
Vers.	Versuch
Kap.	Kapitel

Inhaltsübersicht

	Seite
A. Einleitung und Aufgabenstellung	1
B. Allgemeiner Teil	4
1. Donoraddukte des Silaethens $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$	4
1.1. Speicherung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ durch Addukt- bildung	4
1.1.1. Speicherung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ mit Trimethyl- amin	4
1.1.1.a) Gewinnung des Addukts $\underline{1}\cdot\text{NMe}_3$	
1.1.1.b) Charakterisierung des Addukts $\underline{1}\cdot\text{NMe}_3$	6
1.1.2. Speicherung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ mit Triethyl- amin, N-Trimethylsilyl-benzophenonimin sowie anderen Donoren	7
1.2. Stabilität der Addukte $\underline{1}\cdot\text{D}$	9
1.2.1. Konzentration des Donors	9
1.2.2. Basizität des Donors	10
1.3. Mechanismus der Substitution von D in $\underline{1}\cdot\text{D}$	12
1.4. Stabilisierung der Addukte $\underline{1}\cdot\text{D}$	15
1.4.1. Intramolekulare Umlagerung von $\underline{1}$	16
1.4.2. Stabilisierung von $\underline{1}\cdot\text{D}$ ohne Beteiligung von D	17
1.4.3. Stabilisierung von $\underline{1}\cdot\text{D}$ unter Beteiligung von D	17
2. Reaktivität des Silaethens $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$	19
2.1. Insertionsreaktionen	19
2.1.1. Insertionen in Element-Wasserstoff-Bindungen	20
2.1.2. Insertionen von $\underline{1}$ in Element-Element-Bindungen	22
2.1.2.a) Element-Halogen-Bindungen (Element=Si,Ge,Sn)	22
2.1.2.b) Silicium-Sauerstoff-Bindungen	23

	Seite
B.2.1.2.c)	24
2.2.	24
2.2.1.	25
2.2.2.	29
2.3.	30
2.3.1.	30
2.3.2.	31
2.4.	32
2.5.	33
2.5.1.	34
2.5.2.	41
2.6.	41
C.	42
1.	42
1.1.	42
1.2.	43
1.3.	44
2.	44
2.1.	44
2.2.	45
2.3.	46
2.3.1.	46

C.2.3.2.	Darstellung von Bis(trideuteromethyl)chlor-phenylsilan $(D_3C)_2SiPhCl$	47
2.3.3.	Darstellung von Bis(trideuteromethyl)phenyl-silyl-bis(trimethylsilyl)brommethan $Ph(D_3C)_2Si-CBr(SiMe_3)_2$	48
2.3.4.	Darstellung von Bis(trideuteromethyl)brom-silyl-bis-(trimethylsilyl)brommethan $(D_3C)_2BrSi-CBr(SiMe_3)_2$	49
2.3.5.	Darstellung von Bis(trideuteromethyl)fluor-silyl-bis-(trimethylsilyl)brommethan $(D_3C)_2FSi-CBr(SiMe_3)_2$	51
2.3.6.	Darstellung von 2,2-Bis(trideuteromethyl)-4,4-diphenyl-1,3,3-tris(trimethylsilyl)-1-aza-2-silacyclobutan	53
2.4.	Darstellung von 2,2-Dimethyl-4,4-diphenyl-1,3,3-tris(trimethylsilyl)-1-aza-2-sila-cyclobutan	54
2.4.1.	Darstellung von Bis(trimethylsilyl)dibrom-methan $(Me_3Si)_2CBr_2$	54
2.4.2.	Darstellung von Dimethylfluorsilyl-bis-(trimethylsilyl)brommethan $Me_2FSi-CBr(SiMe_3)_2$	55
2.4.3.	Darstellung von 2,2-Dimethyl-4,4-diphenyl-1,3,3-tris(trimethylsilyl)-1-aza-2-sila-cyclobutan aus $Me_3SiCNPh_2$, $Me_2FSi-CBr(SiMe_3)_2$ und n-Butyllithium	56
2.5.	Darstellung von 1,1-Dimethyl-2,2-bis(tri-methylsilyl)-1-silaethen-trimethylaminat $Me_3N \cdot Me_2Si=C(SiMe_3)_2$	58
2.5.1.	Photolyse des Adduktes aus 1,1-Dimethyl-2,2-bis(trimethylsilyl)-1-silaethen $(Me_2Si=C(SiMe_3)_2)$ und N-Trimethylsilyl-benzophenonimin ($Me_3SiN=CPh_2$) in flüssigem Trimethylamin (NMe_3) bei $-90^\circ C$	58

C.2.5.2.	Photolyse des Adduktes aus 1,1-Dimethyl-2,2-bis(trimethylsilyl)-1-silaethen ($\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$) und N-Trimethylsilyl-benzophenonimin ($\text{Me}_3\text{SiN}=\text{CPh}_2$) in flüssigem Trimethylamin (NMe_3) und anschließender Methanolyse bei -90°C	59
2.5.3.	Darstellung von 1,1-Dimethyl-2,2-bis-(trimethylsilyl)-1-silaethen-trimethylaminat ($\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$) durch Umsetzung von $\text{Me}_2\text{BrSiCBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit n-Butyllithium und NMe_3 bei -100°C	60
2.5.4.	Darstellung von 1,1-Dimethyl-2,2-bis-(trimethylsilyl)-1-silaethen-Trimethylaminat ($\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$) durch Umsetzung von $\text{Me}_2\text{FSi-CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit n-Butyllithium und NMe_3 bei -78°C	63
2.5.5.	Umsetzung von $\text{Me}_2\text{FSi-CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit n-Butyllithium und dem Kronenether 12-crown-4 und anschließende Zugabe von NMe_3 in Et_2O bei -78°C	64
2.5.6.	Umsetzung von $\text{Me}_2(\text{Me}_2\text{N})\text{Si-CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit n-Butyllithium und Dimethylsulfat (Me_2SO_4)	66
2.5.7.	Umsetzung von $\text{Me}_2(\text{Me}_2\text{N})\text{Si-CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit n-BuLi und Me_3SnCl und anschließende Behandlung mit $\text{F}_3\text{CSO}_3\text{Me}$ in Et_2O	67
2.5.8.	Umsetzung von $\text{Me}_2\text{BrSi-CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ in Gegenwart von NMe_3 (20-fache Menge) mit n-Butyllithium (n-BuLi) in Et_2O bei -110°C	68
2.6.	Darstellung von Vergleichssubstanzen	70
2.6.1.	Darstellung von Chlordimethylsilyl-bis-(trimethylsilyl)-trimethylgermylmethan	
2.6.2.	Darstellung von Dimethylphenoxysilyl-tris(trimethylsilyl)methan	72

	Seite
C.2.6.3.	74
	Darstellung von 1,1-Dimethyl-2,2-bis-(trimethylsilyl)-1-sila-ethen-Triethyl-aminat $\text{Et}_3\text{N} \cdot \text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ durch Umsetzung von $\text{Me}_2\text{BrSiCBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit n-BuLi und NEt_3
2.6.4.	76
	Umsetzung von $\text{Me}_2\text{BrSiCBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit n-Butyllithium und Pyridin
2.6.5.	77
	Darstellung von Dimethyl(dimethylamino)-silyl-bis(trimethylsilyl)brommethan $\text{Me}_2(\text{Me}_2\text{N})\text{SiCBr}(\text{SiMe}_3)_2$
2.6.6.	79
	Darstellung der Verbindungen des Typs $\text{Me}_2\text{XSiCBrH}_2$ (X = F, Ph_2PO_4 , PhS, Cl_2PhO)
2.6.7.	80
	Darstellung von Brommethyldimethylphenylsilan $\text{Me}_2\text{PhSiCBrH}_2$
2.6.8.	81
	Umsetzung von $\text{Me}_2\text{XSiCBrH}_2$ (X = Cl, F, Ph_2PO_4 , PhS) mit Phenyllithium in Et_2O bei -78°C
2.6.9.	81
	Umsetzung von $\text{Me}_2\text{XSiCBrH}_2$ (X = Cl, F, Ph_2PO_4 , PhS) mit n-Butyllithium in Et_2O bei -78°C in Gegenwart von $\text{Me}_3\text{SiNCPH}_2$
2.6.10.	82
	Umsetzung von $\text{Me}_2(\text{Cl}_2\text{PhO})\text{SiCBrH}_2$ mit Magnesiumspänen in Et_2O bei Raumtemperatur
3.	84
	Beschreibung der Versuche
3.1.	84
	Reaktionen von $(\text{D}_3\text{C})_2\text{XSiCBr}(\text{SiMe}_3)_2$ (X = Br, F)
Vers.1	84
	Umsetzung von Bis(trideuteromethyl)bromsilyl-bis(trimethylsilyl)brommethan $(\text{D}_3\text{C})_2\text{BrSiCBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit Phenyllithium bei -78°C in Et_2O
2	85
	Umsetzung von Bis(trideuteromethyl)fluorsilyl-bis(trimethylsilyl)brommethan $(\text{D}_3\text{C})_2\text{FSiCBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit n-Butyllithium in Et_2O bei -78°C

		Seite
Vers.3	Umsetzung von Bis(trideuteromethyl)-fluorsilyl-bis(trimethylsilyl)brommethan $(D_3C)_2FSiCBr(SiMe_3)_2$ mit n-Butyllithium in Gegenwart von N-Trimethylsilyl-benzophenonimin $Me_3SiNCPh_2$ bei $-78^\circ C$	86
C.3.2.	Thermolyse von 2,2-Bis(trideuteromethyl)-4,4-diphenyl-1,3,3-tris(trimethylsilyl)-1-aza-2-silacyclobutan	87
Vers.4 a)	Thermolyse von 2,2-Bis(trideuteromethyl)-4,4-diphenyl-1,3,3-tris(trimethylsilyl)-1-aza-2-silacyclobutan bei $80^\circ C$ in Bz	87
4 b)	Thermolyse von 2,2-Bis(trideuteromethyl)-4,4-diphenyl-1,3,3-tris(trimethylsilyl)-1-aza-2-silacyclobutan in Benzol bei $120^\circ C$	87
5	Thermolyse von 2,2-Bis(trideuteromethyl)-4,4-diphenyl-1,3,3-tris(trimethylsilyl)-1-aza-2-silacyclobutan in Deuterobenzol in Gegenwart von Azido-tri-tert.butylsilan	89
6	Kinetik der Methylgruppenumlagerung von 1,1-Bis(trideuteromethyl)-2,2-bis(trimethylsilyl)-1-silaethen $(D_3C)_2Si=C(SiMe_3)_2$ bei $120^\circ C$	90
C.3.3.	Reaktivität von $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$	94
C.3.3.1.	Insertionsreaktionen von $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$ in Element-Wasserstoff-Bindungen	94
Vers.7	Thermolyse von 2,2-Dimethyl-4,4-diphenyl-1,3,3-tris(trimethylsilyl)-1-aza-2-silacyclobutan in Gegenwart verschiedener Alkohole R-H (R = MeO-, EtO-, i-PrO-, t BuO-, nPeO-, c-HexO-, PhO-, PhS-) in Et_2O bei $100^\circ C$	94
8	Thermolyse von 2,2-Dimethyl-4,4-diphenyl-1,3,3-tris(trimethylsilyl)-1-aza-2-silacyclobutan mit MeOH und MeOD im Verhältnis 1 : 5 : 5 in Et_2O bei $100^\circ C$	96

		Seite
Vers.9	Thermolyse von 2,2-Dimethyl-4,4-diphenyl-1,3,3-tris(trimethylsilyl)-1-aza-2-silacyclobutan in Gegenwart von CD_3OD und CH_3OH im Verhältnis 1 : 3,6 : 3,6 Et_2O bei 100°C	97
Vers.10-17	Thermolyse von 2,2-Dimethyl-4,4-diphenyl-1,3,3-tris(trimethylsilyl)-1-aza-2-silacyclobutan in Gegenwart verschiedener Paare sterisch unterschiedlich anspruchsvoller Alkohole in Et_2O bei 100°C	99
18	Thermolyse von 2,2-Dimethyl-4,4-diphenyl-1,3,3-tris(trimethylsilyl)-1-aza-2-silacyclobutan in Gegenwart von Essigsäure in Et_2O bei 100°C	100
19	Thermolyse von 2,2-Dimethyl-4,4-diphenyl-1,3,3-tris(trimethylsilyl)-1-aza-2-silacyclobutan in Gegenwart von Methanol und Essigsäure im Verhältnis 1 : 5 : 5 in Et_2O bei 100°C	103
20	Umsetzung von Acetoxy-dimethylsilyl-bis-(trimethylsilyl)methan $\text{Me}_2(\text{MeCO}_2)\text{SiCH}(\text{SiMe}_3)_2$ mit MeOH bei Raumtemperatur in Et_2O	103
21	Konkurrenz von Methanol und Essigsäure im Überschuß gegenüber dem Thermolyseprodukt von 2,2-Dimethyl-4,4-diphenyl-1,3,3-tris(trimethylsilyl)-1-aza-2-silacyclobutan in Et_2O bei 90°C	104
22	Thermolyse von 2,2-Dimethyl-4,4-diphenyl-1,3,3-tris(trimethylsilyl)-1-aza-2-silacyclobutan in Gegenwart von Dimethylhydroxysilyl-bis(trimethylsilyl)methan in Et_2O bei 100°C	106
23	Thermolyse von 2,2-Dimethyl-4,4-diphenyl-1,3,3-tris(trimethylsilyl)-1-aza-2-silacyclobutan in Gegenwart von Methanol und tert.-Butanol im Verhältnis 1 : 5 : 5 in Pentan, Ether, Tetrahydrofuran und Trimethylamin bei 100°C	106

		Seite
Vers.24	Thermolyse von 2,2-Dimethyl-4,4-diphenyl-1,3,3-tris(trimethylsilyl)-1-aza-2-silacyclobutan in Gegenwart verschiedener Amine R-H (R = i-PrHN-, ^t BuHN-, PhHN-, Ph ₂ C=N-) in Et ₂ O bei 100°C	109
25	Umsetzung von Dimethyl(benzophenonamino)-silyl-bis(trimethylsilyl)methan Me ₂ (Ph ₂ CN)Si-CH(SiMe ₃) ₂ in Gegenwart von tert.-Butylamin in Et ₂ O bei 100°C	111
26-28	Thermolyse von 2,2-Dimethyl-4,4-diphenyl-1,3,3-tris(trimethylsilyl)-1-aza-2-silacyclobutan in Gegenwart verschiedener Paare sterisch unterschiedlich anspruchsvoller Amine R-H in Et ₂ O bei 100°C	112
C.3.3.2.	Insertionen von Me ₂ Si=C(SiMe ₃) ₂ in Element-Element-Bindungen	113
Vers.29	Thermolyse von 2,2-Dimethyl-4,4-diphenyl-1,3,3-tris(trimethylsilyl)-1-aza-2-silacyclobutan in Gegenwart von Chlortrimethylsilan Me ₃ SiCl in Et ₂ O bei 120°C	113
30	Thermolyse von 2,2-Dimethyl-4,4-diphenyl-1,3,3-tris(trimethylsilyl)-1-aza-2-silacyclobutan in Gegenwart von Dichlordimethylsilan (Me ₂ SiCl ₂), Trichlormethylsilan (MeSiCl ₃) und Tetrachlorsilan (SiCl ₄) in Et ₂ O bei 120°C	115
31	Thermolyse von 2,2-Dimethyl-4,4-diphenyl-1,3,3-tris(trimethylsilyl)-1-aza-2-silacyclobutan in Gegenwart von Chlortrimethylgerman (Me ₃ GeCl) in Et ₂ O bei 120°C	115
32	Thermolyse von 2,2-Dimethyl-4,4-diphenyl-1,3,3-tris(trimethylsilyl)-1-aza-2-silacyclobutan in Gegenwart von Chlortrimethylstannan (Me ₃ SnCl) in Et ₂ O bei 115°C	117

		Seite
Vers.33	Thermolyse von 2,2-Dimethyl-4,4-diphenyl-1,3,3-tris(trimethylsilyl)-1-aza-2-silacyclobutan in Gegenwart von Bromtrimethylsilan (Me_3SiBr) in Et_2O bei 120°C	118
34	Thermolyse von 2,2-Dimethyl-4,4-diphenyl-1,3,3-tris(trimethylsilyl)-1-aza-2-silacyclobutan in Gegenwart von Brom bei 90°C in CCl_4	119
35	Thermolyse von 2,2-Dimethyl-4,4-diphenyl-1,3,3-tris(trimethylsilyl)-1-aza-2-silacyclobutan in Gegenwart von Trimethylphenoxysilan (Me_3SiOPh) in Et_2O bei 120°C	120
36	Umsetzung von 2,2-Dimethyl-4,4-diphenyl-1,3,3-tris(trimethylsilyl)-1-aza-2-silacyclobutan mit N-Trimethylsilylbenzophenonimin ($\text{Me}_3\text{SiN}=\text{CPh}_2$) im Verhältnis 1 : 5 in Et_2O bei 150°C	121
C.3.3.3.	En-Reaktionen von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$	122
Vers.37	Thermolyse von 2,2-Dimethyl-4,4-diphenyl-1,3,3-tris(trimethylsilyl)-1-aza-2-silacyclobutan in Gegenwart von Aceton in Et_2O bei 100°C	122
38	Thermolyse von 2,2-Dimethyl-4,4-diphenyl-1,3,3-tris(trimethylsilyl)-1-aza-2-silacyclobutan in Gegenwart von Essigester ($\text{H}_3\text{CCOOC}_2\text{H}_5$) in Et_2O bei 100°C	123
39	Thermolyse von 2,2-Dimethyl-4,4-diphenyl-1,3,3-tris(trimethylsilyl)-1-aza-2-silacyclobutan in Gegenwart von Propen, cis-2-Buten, trans-2-Buten und 2-Methylpropen (Isobuten) in Et_2O bei 100°C	125
40-42	Thermolyse von 2,2-Dimethyl-4,4-diphenyl-1,3,3-tris(trimethylsilyl)-1-aza-2-silacyclobutan in Gegenwart von Paaren unterschiedlicher Ene in Et_2O bei 100°C	127

		Seite
Vers.43	Thermolyse von 2,2-Dimethyl-4,4-diphenyl-1,3,3-tris(trimethylsilyl)-1-aza-2-silacyclobutan in Gegenwart von 2-Methylpropen (Isobuten) und Aceton im Verhältnis 100 : 1 in Et ₂ O bei 100°C	129
C.3.3.4.	[2+2]-Cycloadditionen von Me ₂ Si=C(SiMe ₃) ₂	130
44	Thermolyse von 2,2-Dimethyl-4,4-diphenyl-1,3,3-tris(trimethylsilyl)-1-aza-2-silacyclobutan in Et ₂ O bei 170°C	130
45	Umsetzung von 2,2-Dimethyl-4,4-diphenyl-1,3,3-tris(trimethylsilyl)-1-aza-2-silacyclobutan mit Methylvinylether (H ₂ C=C(OCH ₃)H) im Verhältnis 1 : 5 in Et ₂ O bei 100°C	131
C.3.3.5.	[2+3]-Cycloadditionen von Me ₂ Si=C(SiMe ₃) ₂	133
Vers.46	Umsetzung von 2,2-Dimethyl-4,4-diphenyl-1,3,3-tris(trimethylsilyl)-1-aza-2-silacyclobutan mit tert.-Butylazid im Verhältnis 1 : 2 in Et ₂ O bei 100°C	133
47	Umsetzung von 2,2-Dimethyl-4,4-diphenyl-1,3,3-tris(trimethylsilyl)-1-aza-2-silacyclobutan mit Di-tert.-Butylmethylsilylazid (^t Bu ₂ MeSiN ₃) im Verhältnis 1 : 3 in Et ₂ O bei 100°C	133
48	Umsetzung von 2,2-Dimethyl-4,4-diphenyl-1,3,3-tris(trimethylsilyl)-1-aza-2-silacyclobutan mit Tri-tert.-butylsilylazid (^t Bu ₃ SiN ₃) im Verhältnis 1 : 3 in Et ₂ O bei 100°C	134
C.3.3.6.	[2+4]-Cycloadditionen von Me ₂ Si=C(SiMe ₃) ₂	136
Vers.49	Umsetzung von 2,2-Dimethyl-4,4-diphenyl-1,3,3-tris(trimethylsilyl)-1-aza-2-silacyclobutan mit 1,3-Butadien im Verhältnis 1 : 5 in Et ₂ O bei 100°C	136

Vers.50	Umsetzung von 2,2-Dimethyl-4,4-diphenyl-1,3,3-tris(trimethylsilyl)-1-aza-2-silacyclobutan mit 2-Methyl-1,3-butadien (Isopren) im Verhältnis 1 : 5 in Et ₂ O bei 100°C	136
51	Umsetzung von 2,2-Dimethyl-4,4-diphenyl-1,3,3-tris(trimethylsilyl)-1-aza-2-silacyclobutan mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (DMB) im Verhältnis 1 : 5 in Et ₂ O bei 100°C	141
52	Umsetzung von 2,2-Dimethyl-4,4-diphenyl-1,3,3-tris(trimethylsilyl)-1-aza-2-silacyclobutan mit trans-1,3-Pentadien im Verhältnis 1 : 5 in Et ₂ O bei 100°C	142
53	Umsetzung von 2,2-Dimethyl-4,4-diphenyl-1,3,3-tris(trimethylsilyl)-1-aza-2-silacyclobutan mit cis-1,3-Pentadien im Verhältnis 1 : 15 in Et ₂ O bei 120°C	145
54	Umsetzung von 2,2-Dimethyl-4,4-diphenyl-1,3,3-tris(trimethylsilyl)-1-aza-2-silacyclobutan mit Cyclopentadien im Verhältnis 1 : 5 (54a) bzw. mit Spiro-[2,4]-hepta-2,3-dien (54b) in Et ₂ O bei 100°C	150
55	Umsetzung von 2,2-Dimethyl-4,4-diphenyl-1,3,3-tris(trimethylsilyl)-1-aza-2-silacyclobutan mit 2-trans-4-trans-2,4-Hexadien im Verhältnis 1 : 15 in Et ₂ O bei 100°C	153
56	Umsetzung von 2,2-Dimethyl-4,4-diphenyl-1,3,3-tris(trimethylsilyl)-1-aza-2-silacyclobutan mit 2-cis-4-trans-2,4-Hexadien im Verhältnis 1 : 15 in Et ₂ O bei 120°C	
57	Umsetzung von 2,2-Dimethyl-4,4-diphenyl-1,3,3-tris(trimethylsilyl)-1-aza-2-silacyclobutan mit 2,5-Dimethyl-2,4-hexadien im Verhältnis 1 : 5 in Et ₂ O bei 120°C	160

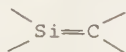
		Seite
C.3.3.7.	Vergleichende Untersuchungen zur Reaktivität von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$	164
Vers.66-69	Umsetzung von 2,2-Dimethyl-4,4-diphenyl- 1,3,3-tris(trimethylsilyl)-1-aza-2-sila- cyclobutan mit Paaren unterschiedlicher Reaktionspartner in Et_2O bei 100°C	164
70	Thermolyse von 2,2-Dimethyl-4,4-diphenyl- 1,3,3-tris(trimethylsilyl)-1-aza-2-sila- cyclobutan in Gegenwart von 1,3-Butadien und 2-Methylpropen (Isobuten) im Verhält- nis 1 : 10 : 10 in Trimethylamin (NMe_3) bei 100°C	166
3.3.8.	Grenzgeschwindigkeit bei der Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ mit 2-trans-4-trans- 2,4-Hexadien	167
Vers.71	Thermolyse von 2,2-Dimethyl-4,4-diphenyl- 1,3,3-tris(trimethylsilyl)-1-aza-2-sila- cyclobutan in Gegenwart von unterschied- lichen Mengen 2-trans-4-trans-2,4-Hexadien in Et_2O bei 100°C	
3.4.	Reaktivität von $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$	169
3.4.1.	Insertionen in Element-Wasserstoff-Bindungen	169
Vers.72	Umsetzung von 1,1-Dimethyl-2,2-bis(tri- methylsilyl)-1-silaethen-trimethylaminat mit H_2O im Unterschluß bei Rt.	169
73	Umsetzung von 1,1-Dimethyl-2,2-bis(tri- methylsilyl)-1-silaethen-trimethylaminat mit Methanol in Et_2O bei Raumtemperatur	169
74	Umsetzung von 1,1-Dimethyl-2,2-bis(tri- methylsilyl)-1-silaethen-trimethylaminat mit PhOH und MeOH bzw. MeOH und $^t\text{BuOH}$ in Et_2O bei Raumtemperatur	170

		Seite
C.3.4.2.	Insertion in Element-Element-Bindungen	171
Vers.75	Umsetzung von 1,1-Dimethyl-2,2-bis-(trimethylsilyl)-1-silaethen-trimethylaminat mit Chlortrimethylsilan im Überschuß in Et ₂ O bei Raumtemperatur	171
3.4.3.	En-Reaktionen	173
Vers.76	Umsetzung von 1,1-Dimethyl-2,2-bis-(trimethylsilyl)-1-silaethen-trimethylaminat (Me ₃ N·Me ₂ Si=C(SiMe ₃) ₂) mit 2-Methyl-1-propen (Isobuten) im Verhältnis 1 : 1 in Et ₂ O bei Raumtemperatur	173
77	Umsetzung von 1,1-Dimethyl-2,2-bis-(trimethylsilyl)-1-silaethen-trimethylaminat (Me ₃ N·Me ₂ Si=C(SiMe ₃) ₂) mit Aceton im Überschuß in Et ₂ O bei Raumtemperatur	175
3.4.4.	[2+2]-Cycloadditionen	176
Vers.78	Thermolyse von 1,1-Dimethyl-2,2-bis-(trimethylsilyl)-1-silaethen-trimethylaminat (Me ₃ N·Me ₂ Si=C(SiMe ₃) ₂) in Et ₂ O bei Raumtemperatur	176
79	Thermolyse von 1,1-Dimethyl-2,2-bis-(trimethylsilyl)-1-silaethen-trimethylaminat (Me ₃ N·Me ₂ Si=C(SiMe ₃) ₂) in NMe ₃ bei 120°C	177
3.4.5.	[2+3]-Cycloaddition	178
Vers.80	Umsetzung von 1,1-Dimethyl-2,2-bis-(trimethylsilyl)-1-silaethen-trimethylaminat (NMe ₃ ·Me ₂ Si=C(SiMe ₃) ₂) mit tert.-Butylazid (t-BuN ₃) im Verhältnis 1 : 2 in Et ₂ O bei Raumtemperatur	178

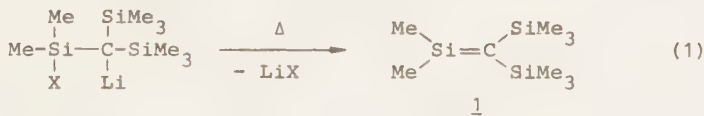
		Seite
C.3.4.6.	[2+4]-Cycloaddition	179
Vers.81	Umsetzung von 1,1-Dimethyl-2,2-bis(trimethylsilyl)-1-silaethen-trimethylaminat ($\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$) mit N-Trimethylsilylbenzophenonimin ($\text{Me}_3\text{SiNCPH}_2$) im Verhältnis 1 : 2 in Et_2O bei Raumtemperatur	
82	Umsetzung von 1,1-Dimethyl-2,2-bis-(trimethylsilyl)-1-silaethen-trimethylaminat ($\text{NMe}_3 \cdot \text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$) mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (DMB) im Verhältnis 1 : 5 in Et_2O bei -78°C	180
83	Umsetzung von 1,1-Dimethyl-2,2-bis-(trimethylsilyl)-1-silaethen-trimethylamin ($\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$) mit 1,3-Butadien und Cyclopentadien im Verhältnis 1 : 5 : 5 in Et_2O bei Raumtemperatur	182
3.4.7.	Vergleichende Untersuchungen	183
Vers.84	Umsetzung von 1,1-Dimethyl-2,2-bis-(trimethylsilyl)-1-silaethen-trimethylaminat ($\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$) mit THF in THF bei -78°C	183
85	Umsetzung von 1,1-Dimethyl-2,2-bis-(trimethylsilyl)-1-silaethen-trimethylaminat ($\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$) mit Triethylamin (NEt_3) in Et_2O bei -78°C	184
86	Umsetzung von Bromdimethylsilyl-bis-(trimethylsilyl)brommethan mit PhLi in Et_2O bei -100°C in Gegenwart von $\text{Me}_3\text{SiNCPH}_2$	185
87	Umsetzung von Bromdimethylsilyl-bis-(trimethylsilyl)brommethan mit PhLi in $\text{Et}_2\text{O}:\text{THF} = 5:1$ bei -100°C	185
D.	Zusammenfassung der Ergebnisse	186
E.	Literaturverzeichnis	
	Lebenslauf	

A. EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG

Das Silaethen (Methylensilan) $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ (1), mit der charakteristischen Atomgruppierung

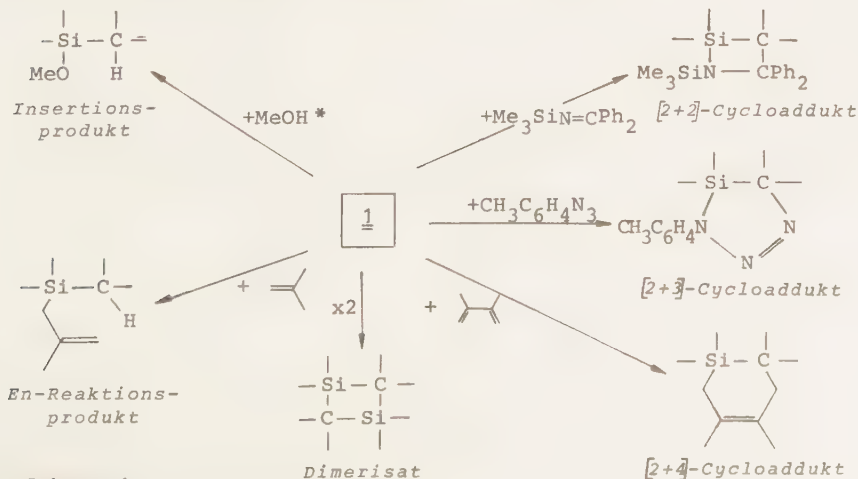


bildet sich nach den Ergebnissen der Doktorarbeit von G. Preiner^{1,2)} durch thermische Salzeliminierung aus Vorstufen des Typs $\text{Me}_2\text{XSi}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ in Diethylether nach erster Ordnung als reaktive Zwischenstufe:



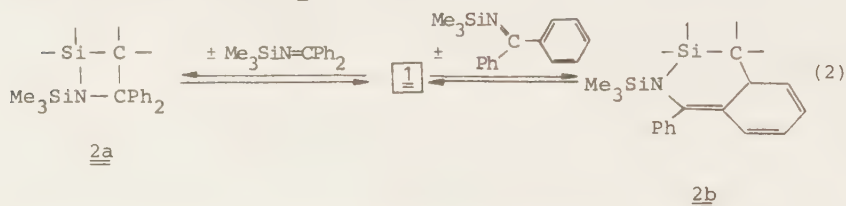
X	TosO	Cl	Br	I	Ph ₂ PO ₄	F	SPh
Δ	-110	-100	-80	-50	-10	+10	+10 [°C]

Wie darüberhinaus gefunden wurde, stabilisiert sich das Silaethen in Abwesenheit geeigneter Fänger durch Dimerisation. Mit Methanol setzt es sich unter Insertion in die O-H-Bindung, mit Isobuten unter En-Reaktion und mit N-Trimethylsilyl-benzophenonimin, p-Tolylazid sowie 2,3-Dimethylbutadien zu [2+2]-, [2+3]-, sowie [2+4]-Cycloaddukten um:



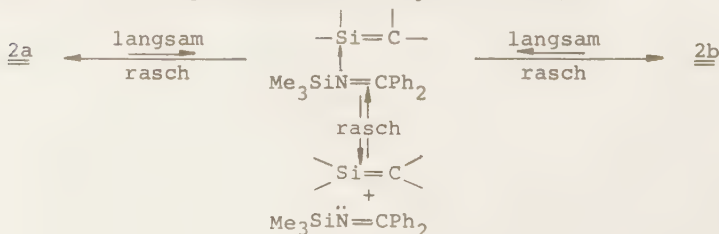
Schema 1.
Reaktivität von (1) ^{*)} 1 aus 2

Es konnte weiter gezeigt werden, daß die Umsetzung des Silaethens mit $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{CPh}_2$ nicht nur zu dem in Schema 1 wiedergegebenen farblosen $[2+2]$ -Cycloaddukt, sondern auch zu einem gelben $[2+4]$ -Cycloaddukt führt. Die in etwa gleichen Ausbeuten entstehenden Verbindungen 2a und 2b lagern sich beim Erhitzen auf über 60°C in ein Gleichgewichtsgemisch um, das zu 95% aus dem $[2+2]$ - und zu 5% aus dem $[2+4]$ -Cycloaddukt besteht. Nach den Ergebnissen der Diplomarbeit von G. Wagner ³⁾ erfolgt hierbei die Umlagerung auf dem Wege über freies Silaethen 1:



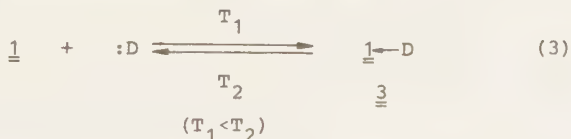
Mit anderen Worten, die Isomeren 2a und 2b stehen mit 1 im Gleichgewicht. Allerdings ist die Gleichgewichtskonzentration von 1 sehr klein und infolgedessen ^1H -NMR-spektroskopisch nicht sichtbar. Sie nimmt mit steigender Temperatur zu und ist bei 120°C so groß, daß die Dimerisierung von 1 mit meßbarer Geschwindigkeit abfolgt (neben der Dimerisierung beobachtet man eine Insertion von 1 in die N-Si-Bindung von $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{CPh}_2$).

Erhitzt man 2 in Anwesenheit von Methanol, Isobuten oder 2,3-Dimethylbutadien auf 80°C , so bilden sich die erwarteten Fängerprodukte von 1 (vgl. Schema 1). Geht man hierbei vom thermodynamisch hinsichtlich der Isomerisierung etwas instabileren Isomeren 2b aus, so bildet sich nach den Ergebnissen von G. Wagner ³⁾ neben dem 1-Fängerprodukt immer auch 2a. Dieser Befund legte den Gedanken nahe, daß die Umlagerung (2) wie folgt über ein instabiles Addukt der Lewis-Base $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{CPh}_2$ an die Lewis-Säure 1 verläuft, welches seinerseits in 2b bzw. 2a übergeht oder in $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{CPh}_2$ und 1 dissoziiert (ein Käfigeffekt wurde ausgeschlossen):



Die Ergebnisse wiesen erstmals auf die Möglichkeit einer Adduktbildung ungesättigter Siliciumverbindungen mit Lewis-Basen.

Mir wurde in diesem Zusammenhang die Aufgabe gestellt, zu überprüfen, ob sich das gemäß (1) erzeugte Silaethen 1 auch durch entsprechende Basen (Donoren D) wie Trimethylamin, Triethylamin oder Tetrahydrofuran "speichern" läßt, ob also die betreffenden Donoren mit 1 bei ausreichend niedrigen Temperaturen Lewis-Säure-Base-Addukte (3) bilden, die bei leicht erhöhter Temperatur wieder reversibel in die Ausgangskomponenten zerfallen:



In der Tat konnten Speicher des Typs 1.D gewonnen werden. Ihre Darstellung, Charakterisierung sowie Reaktivität ist in der ersten Hälfte des nachfolgenden allgemeinen Teils der Doktorarbeit beschrieben.

Die zweite Hälfte des allgemeinen Teils befaßt sich mit eingehenden Studien zur Reaktivität von 1. Nachdem erste Ergebnisse über die Reaktivität von 1 durch die Arbeiten von G. Preiner erhalten worden waren^{1,2)}, stellte sich insbesondere die Frage, ob sich Silaethene (also z.B. 1) chemisch analog Ethenen verhalten oder nicht. Zur Klärung der Frage wurde 1 aus 2 bzw. 3 in Anwesenheit unterschiedlicher Insertions-, En-Reaktions- sowie [2+4]-Cycloadditionspartner erzeugt und die Art der Produkte sowie die Geschwindigkeit der Produktbildung geklärt.

B. ALLGEMEINER TEIL

1. Donoraddukte des Silaethens $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$

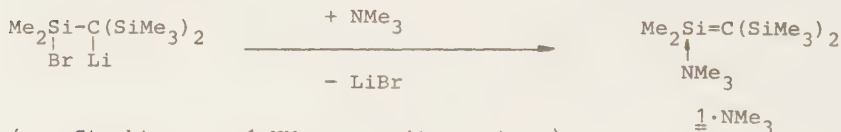
1.1. Speicherung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ durch Adduktbildung

Durch thermische Salzeliminierung gemäß (1) läßt sich das Silaethen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ (1) unter sehr milden Bedingungen aus Vorstufen des Typs $\text{Me}_2\text{XSi}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ (X z.B. Halogen) erzeugen (vgl. S. 1). Von Nachteil ist die hohe Hydrolyse- und Oxidationsempfindlichkeit der Generatoren für 1. Darüberhinaus sind viele Fänger für 1 baseninstabil, so daß sie bereits mit den basischen Generatoren für 1 reagieren (z.B. $\text{Me}_2\text{XSi}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2 + \text{MeOH} \longrightarrow \text{Me}_2\text{XSi}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$). Es wurde deshalb nach einer Möglichkeit der Speicherung von 1 im Sinne von (3) gesucht (vgl. S. 3).

1.1.1. Speicherung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ mit Trimethylamin

a) Gewinnung des Addukts $\underline{1} \cdot \text{NMe}_3$

Zersetzt man den 1-Generator $\text{Me}_2\text{BrSi}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ (hergestellt aus $\text{Me}_2\text{BrSi}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ und n-BuLi in Diethylether bei -100°C) in Anwesenheit von überschüssigem Trimethylamin bei -78°C , so bildet sich ein 1 : 1 Addukt aus 1 und NMe_3 (Vers. 2.5.3.):



(Zur Struktur von $\underline{1} \cdot \text{NMe}_3$ s. weiter unten.)

Die Vorstufe $\text{Me}_2\text{BrSi}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ zerfällt in Anwesenheit von NMe_3 wesentlich rascher als in Abwesenheit (Zerfall nach 1. Reaktionsordnung):

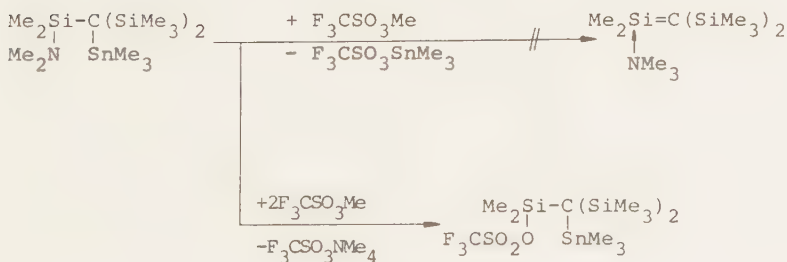
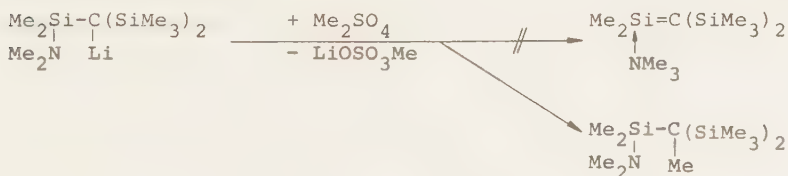
	prozentualer Zerfall nach				
$\text{Me}_2\text{BrSiCLi}(\text{SiMe}_3)_2$	30	60	120	180	min.
Zerfall ohne NMe_3	43	60	80	90	(vgl. Lit. 4, 49)
Zerfall mit NMe_3	100				(vgl. Vers. 2.5.3.)

Bezüglich einer Erklärung hierfür sei auf S. 12 verwiesen.

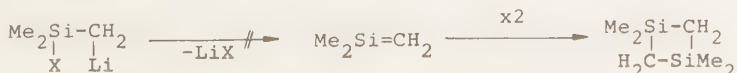
Das erhaltene Addukt $\underline{1} \cdot \text{NMe}_3$ ist unterhalb 0°C metastabil und zersetzt sich bei Raumtemperatur sehr langsam unter Bildung des Dimeren von $\underline{1}$. Folglich führt die Adduktbildung von $\underline{1}$ mit Trimethylamin zu einer beachtlichen Stabilisierung des Silaethens; denn unkomplexiertes $\underline{1}$ dimerisiert selbst unterhalb -100°C rasch⁴⁾ (vgl. hierzu S. 4).

Entsprechend $\text{Me}_2\text{BrSi-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ setzt sich $\text{Me}_2\text{FSi-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ in Anwesenheit von Trimethylamin bei -10°C zum Addukt $\underline{1} \cdot \text{NMe}_3$ um (Vers. 2.5.4., 2.5.5.).

Erfolglos blieben Versuche zur direkten Synthese von $\underline{1} \cdot \text{NMe}_3$ etwa auf folgenden Wegen (Vers. 2.5.6., 2.5.7.):

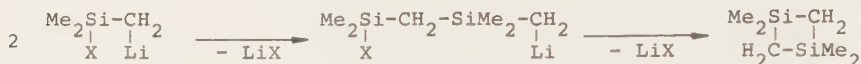


Der Verzicht auf eine "Salzquelle" >SiX-CLi< ist im Falle der Synthese von $\underline{1} \cdot \text{NMe}_3$ zwar nicht notwendig, aber in all jenen Fällen vorteilhaft, in denen Silaethene nicht durch thermische Salzeliminierung zugänglich sind. So kann etwa das Silaethen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{CH}_2$ nicht nach:



(X z.B. Cl, F, Ph_2PO_4 , PhS) erzeugt werden (Vers. 2.6.8., 2.6.9.).

Zwar bildet sich bei der Umsetzung von $\text{Me}_2\text{XSi}-\text{CBrH}_2$ mit $n\text{-BuLi}$ (vgl. Vers. 2.6.9.) das erwartete Dimerisationsprodukt des Silaethens, aber nicht auf dem Wege einer intra-, sondern einer intermolekularen LiX -Eliminierung (vgl. 2.6.10.):

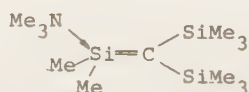
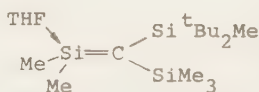


1.1.1.b) Charakterisierung des Addukts $\underline{1 \cdot \text{NMe}_3}$

$\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ bildet farblose Kristalle, die in gängigen organischen Lösungsmitteln (Et_2O , THF, C_6H_6 , Pentan) löslich sind und im Temperaturbereich von 50°C - 55°C unter Zersetzung schmelzen (Vers. 2.5.3.). In etherischer Lösung ist die Verbindung im Kühlschrank bei -30°C lange Zeit unzersetzt aufbewahrbar.

Mit Wasser reagiert sie augenblicklich unter Bildung von $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{HC}-\text{SiMe}_2]_2\text{O}$ (Vers.72) ab. Im Gegenwart von Sauerstoff zersetzt sich $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ rasch auf undefinierte Weise.

Eine Kristallstrukturanalyse von $\underline{1 \cdot \text{NMe}_3}$ existiert bisher nicht (eine Röntgenstrukturanalyse des Addukts $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$ steht kurz vor dem Abschluß⁵⁾). Doch ist anzunehmen, daß der Verbindung eine ähnliche Struktur wie einem Tetrahydrofuranat des stabilen Silaethens $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$ zukommt^{6,7)}. In letzterem Falle ist das Tetrahydrofuran (THF) über Sauerstoff an das ungesättigte Siliciumatom des Silaethens gebunden. Der O-Si-Bindungsabstand ist vergleichsweise lang. Der Abstand zwischen dem ungesättigten Silicium- und Kohlenstoffatom ist demgegenüber sehr kurz, fast so kurz wie im THF-freien Silaethen. Der ungesättigte Kohlenstoff ist planar von drei, das ungesättigte Siliciumatom verzerrt-tetraedrisch von vier Bindungspartnern umgeben:



Struktur von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2) \cdot \text{THF}$
laut Röntgenstrukturanalyse⁷⁾

Wahrscheinliche Struktur
von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot \text{NMe}_3$

Der Bindungszustand der Addukte 1·D läßt sich durch die Mesomerieformel



veranschaulichen. Mit zunehmender Basizität des Donors D gegenüber Si sollte das Gewicht der Grenzformel (b) in der Mesomerie $[a \longleftrightarrow b]$ wachsen. In gleicher Richtung würde dann der Abstand der ungesättigten Atome Si und C sowie die Basizität (Nucleophilie) des ungesättigten C-Atoms wachsen. In der Tat vergrößert sich der Si-C-Bindungsabstand beim Übergang vom Silaethen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)$ (1· SiMe^tBu_2) zu dessen Tetrahydrofuranat um 0,045 Å von 1,702 auf 1,747 Å. Eine weitere Abstandsvergrößerung ist nach Ersatz des weniger basischen Tetrahydrofurans durch das basische Trimethylamin zu erwarten.

Weitere Hinweise auf die Struktur der Addukte gibt ein Vergleich der ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektren der Verbindungen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$ (1· A), $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ (1· NMe_3), $\text{THF}\cdot\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$ (1· $\text{A}\cdot\text{THF}$) und $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$ (1· NMe_3) (90 MHz, ppm, $(\text{C}_2\text{D}_5)_2\text{O}$, e-TMS):

	δ	<u>1</u>	<u>1</u> ·THF	<u>1</u> · NMe_3	<u>1</u> · NMe_3
^1H	Me_2Si	0,360	0,483	0,499	0,357
	Me_3Si	0,360	0,065	0,163	0,027
^{13}C	$\text{C}=\text{Si}$	77,2 *			56,4
^{29}Si	$\text{Si}=\text{C}$	144,2 *	57,4	43,7 **	36,9

*Lsm: Tol.d⁸, **Lsm: Pentan

1.1.2. Speicherung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ mit Triethylamin, N-Tri-methylsilyl-benzophenonimin sowie anderen Donoren

Zersetzt man den 1-Generator $\text{Me}_2\text{BrSi}\cdot\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ in Anwesenheit von überschüssigem Triethylamin bei -80°C , so bildet sich eine Verbindung, bei der es sich laut Tieftemperatur- ^1H -NMR-Spektren um ein Addukt von 1 und Triethylamin handelt (Vers. 2.6.3.). Allerdings ist 1· NEt_3 wesentlich instabiler als 1· NMe_3 und zerfällt sich bei -80°C in wenigen Stunden.

Noch instabiler ist offenbar das Addukt $\underline{1} \cdot \text{Ph}_2\text{CNSiMe}_3$ des Silaethens $\underline{1}$ und N-Trimethylsilylbenzophenonimin. Dementsprechend beobachtet man als Folge der Zersetzung des $\underline{1}$ -Generators $\text{Me}_2\text{BrSi-ClLi}(\text{SiMe}_3)_2$ in Anwesenheit von $\text{Me}_3\text{SiN=CPh}_2$ bei -78°C nur die Bildung des Dimeren von $\underline{1}$ (Vers. 86). Bei hohen Temperaturen, d.h. durch Zersetzung des $\underline{1}$ -Generators $\text{Me}_2\text{FSi-ClLi}(\text{SiMe}_3)_2$ bei ca. 10°C in Anwesenheit von $\text{Me}_3\text{SiN=CPh}_2$ bildet sich statt des $\underline{1}$ -Dimeren das [2+2]- und [2+4]-Cycloaddukt $\underline{2a}$ und $\underline{2b}$ in etwa gleichen Ausbeuten (vgl. Vers. 2.4. sowie Einleitung und Aufgabenstellung). Offensichtlich sind die (untereinander etwa gleichgroßen) Aktivierungsenergien für den Übergang des Adduktes $\underline{1} \cdot \text{Ph}_2\text{CNSiMe}_3$ in $\underline{2a}$ und $\underline{2b}$ etwas größer als die Aktivierungsenergie für die Bildung und den Zerfall von $\underline{1} \cdot \text{Ph}_2\text{CNSiMe}_3$, so daß die Cycloadduktbildung erst bei höherer Temperatur zum Zuge kommt.

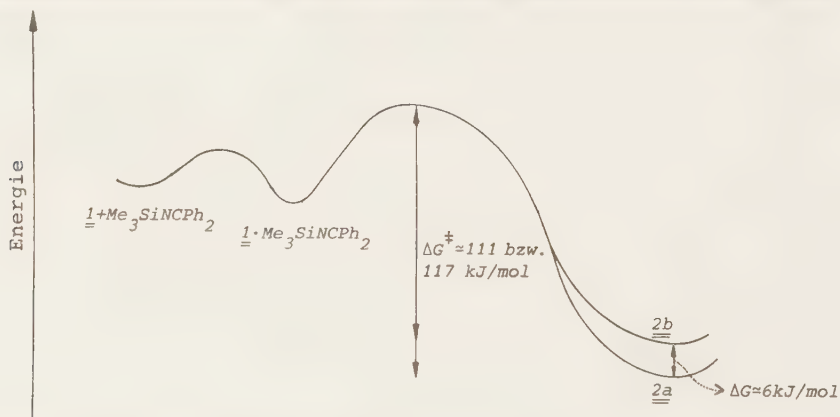
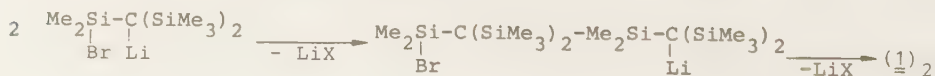
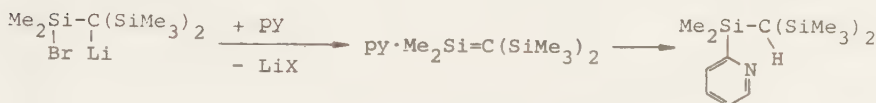


Fig. 1. Reaktionskoordinate der Umsetzung von $\underline{1}$ mit $\text{Me}_3\text{SiNCPh}_2$ (Die Werte beziehen sich auf eine Reaktionstemperatur von 80°C ³⁾).

Analoges wie für $\text{Me}_3\text{SiNCPh}_2$ gilt für Tetrahydrofuran: Die Zersetzung von $\text{Me}_2\text{BrSi-ClLi}(\text{SiMe}_3)_2$, gelöst in Et_2O , in Anwesenheit von überschüssigem THF führt bei -78°C ausschließlich zum Dimeren von $\underline{1}$ (Vers. 87). Arbeitet man in reinem THF als Lösungsmittel, so zerfällt $\text{Me}_2\text{BrSi-ClLi}(\text{SiMe}_3)_2$ nicht nach 1., sondern nach 2. Reaktionsordnung in das $\underline{1}$ -Dimere ⁴⁾. Dies deutet auf eine intermolekulare LiX-Abspaltung im Sinne von:

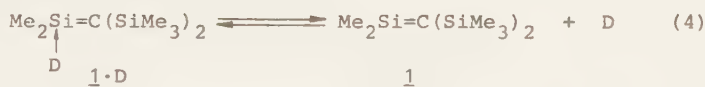


Zersetzt man $\text{Me}_2\text{BrSi-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ bei -78°C in Gegenwart von Pyridin als Donor, so bildet sich ein rotgefärbtes Primäraddukt, das bei -78°C nach mehreren Stunden (Halbwertszeit für den $\text{Me}_2\text{BrSi-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ -Zerfall in reinem Et_2O ca. 1h ⁴⁾) mit Methanol zu einem Insertionsprodukt von 1 in die O-H-Bindung von Methanol abreagiert und sich bei Raumtemperatur im Verlauf von ca. 2 Stunden quantitativ zu einem farblosen Insertionsprodukt von 1 in eine C-H-Bindung von Pyridin umlagert (Vers. 2.6.4.):



1.2. Stabilität der Addukte 1·D

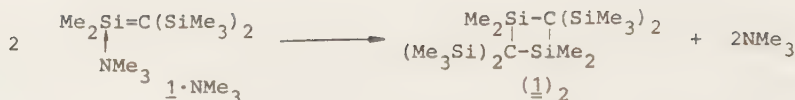
Das Gleichgewicht



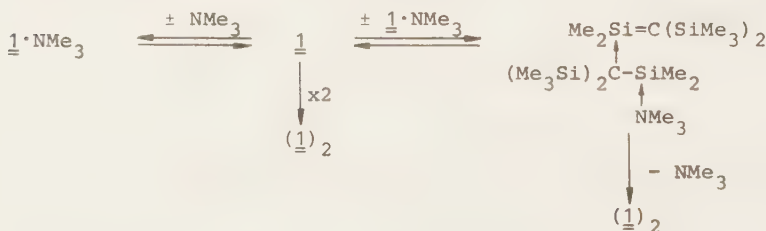
liegt verständlicherweise mit zunehmendem Überschuß (mit steigender Konzentration) an D sowie mit wachsender Lewis-Basizität von D hinsichtlich 1 zunehmend auf der linken Seite, entsprechend wachsender Stabilität von 1·D. Da 1 dimerisierungsinstabil ist, und die Dimerisierungsgeschwindigkeit mit wachsender Konzentration an 1 zunimmt, macht sich die Stabilität von 1·D in der Geschwindigkeit der (1)₂-Bildung bei gegebener Temperatur bemerkbar.

1.2.1. Konzentration des Donors

Während 1·NMe₃ in Diethylether bei Raumtemperatur langsam unter Bildung des Dimeren von 1 und Trimethylamin zerfällt (Vers. 78), zersetzt sich das Addukt in reinem, flüssigem Trimethylamin erst bei 120°C langsam (Vers. 79).



Diese Steigerung der Stabilität von $\underline{1 \cdot \text{NMe}_3}$ steht in Übereinstimmung mit den oben entwickelten Vorstellungen und spricht umgekehrt dafür, daß $(\underline{1})_2$ auf dem Wege einer Dimerisation von $\underline{1}$ und nicht im Zuge einer direkten bimolekularen Reaktion von $\underline{1 \cdot \text{NMe}_3}$ gebildet wird (in letzterem Falle dürfte die Geschwindigkeit der, hinsichtlich der $(\underline{1})_2$ -Bildung, irreversiblen Reaktion nicht von der Me_3N -Konzentration abhängen). Allerdings läßt sich durch das Experiment natürlich nicht unterscheiden, ob im Zuge der Bildung von $(\underline{1})_2$ ein Molekül gemäß (4) unter NMe_3 -Abspaltung in das Silaethen $\underline{1}$ übergeht, das anschließend in einer rascheren Reaktion mit $\underline{1 \cdot \text{NMe}_3}$ zu $(\underline{1})_2$ abreagiert, oder ob zwei Moleküle $\underline{1 \cdot \text{NMe}_3}$ zunächst unter NMe_3 -Abspaltung in zwei, sich anschließend dimerisierende Silaethenmoleküle übergehen:



Die Bildung von $(\underline{1})_2$ erfolgt in Diethylether nach höherer Ordnung (Zunahme der NMe_3 -Konzentration im Zuge der Thermolyse und damit Verschiebung des Gleichgewichts (4) nach links, Vers. 78b), in Trimethylamin nach erster Ordnung (NMe_3 -Konzentration bleibt konstant, Vers. 79b); auch dieses Ergebnis läßt keine Entscheidung zwischen den beiden möglichen Mechanismen zu. Einen Hinweis auf das Vorliegen des ersten Mechanismus bietet jedoch der Vergleich mit der weiter unten diskutierten Thermolyse von $\text{Me}_2\text{FSi-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$.

1.2.2. Basizität des Donors

Die thermische Salzeliminierung von $\text{Me}_2\text{BrSi-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ in Anwesenheit verschiedener Donoren D bei -78°C führt im Falle von $\text{D} = \text{NMe}_3$ zu einem bei -78°C und darüber stabilen Addukt $\underline{1 \cdot \text{NMe}_3}$

und im Falle von $D = \text{NET}_3$ zu einem bei der Reaktionstemperatur gerade noch stabilen Addukt $\underline{1} \cdot \text{NET}_3$; für $D = \text{THF}$ und $D = \text{Me}_3\text{SiNCPh}_2$ findet man bei -78°C nur noch die Thermolyseprodukte der hypothetischen Addukte $\underline{1} \cdot \text{THF}$ und $\underline{1} \cdot \text{Me}_3\text{SiNCPh}_2$, nämlich $(\underline{1})_2$ und THF bzw. $\text{Me}_3\text{SiNCPh}_2$ (vgl. Kap. 1.1.1. und 1.1.2. sowie Vers. 84, 86). Die Stabilität der Addukte $\underline{1} \cdot D$ sinkt also in der Reihenfolge $\underline{1} \cdot \text{NMe}_3 > \underline{1} \cdot \text{NET}_3 > \underline{1} \cdot \text{THF}$, $\underline{1} \cdot \text{Me}_3\text{SiNCPh}_2$, was einer Erniedrigung der Lewis-Basizität der Donoren hinsichtlich $\underline{1}$ in der Reihenfolge $\text{NMe}_3 > \text{NET}_3 > \text{THF}$, $\text{Me}_3\text{SiNCPh}_2$ entspricht (die Basizitätsabnahme $\text{NMe}_3 > \text{NET}_3$ geht auf sterische Effekte, die Basizitätsabnahme $\text{NET}_3 > \text{THF}$ auf elektronische Effekte zurück).

In die Reihe der Donoren können im Prinzip auch Halogenid-Ionen aufgenommen werden, so daß also die einleitend erwähnten Generatoren (Kap. A) $\text{Me}_2\text{XSi-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{X} = \text{Halogen}$) für $\underline{1}$ letztendlich ebenfalls zu den Donoraddukten von $\underline{1}$ zu zählen sind, falls keine kovalente Bindung des Lithiums mit dem Kohlenstoff besteht (letzteres kann wohl durch Lösen der Generatoren in Tetrahydrofuran oder - alternativ - in kronenetherhaltigen Lösungsmitteln erreicht werden). Aus der Stabilität von $\text{Me}_2\text{XSi-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ bezüglich der Bildung von $(\underline{1})_2$ läßt sich allerdings nicht ohne weiteres auf die Dissoziationsstabilität (4) des Halogenid-Addukts zurückschließen; denn wegen der Unlöslichkeit von LiX in den verwendeten Lösungsmitteln verschiebt sich das Gleichgewicht (4) naturgemäß auf die rechte Seite. Mithin ist die Einordnung der Halogenid-Komplexe in eine Stabilitätsreihe der $\underline{1}$ -Addukte problematisch. Doch kommt dem Fluorid-Komplex offensichtlich eine besonders hohe Stabilität⁴⁾ zu (Vers. 2.5.5.), so daß höchstwahrscheinlich gilt: -

Basizität bezüglich $\underline{1}$: $\text{F}^- > \text{NMe}_3 > \text{NET}_3 > \text{THF}$, $\text{Me}_3\text{SiNCPh}_2$.

An dieser Stelle sei noch kurz die Kinetik der Thermolyse von $\text{Me}_2\text{FSi-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ in Diethylether diskutiert⁴⁾: Man findet erste Reaktionsordnung und gleiche Zerfallsgeschwindigkeit, unabhängig davon, ob $\text{Me}_2\text{FSi-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ ohne Fänger thermolysiert wird ($\longrightarrow (\underline{1})_2$) oder in Anwesenheit von 2,3-Dimethylbutadien ($\longrightarrow [2+4]$ -Cycloaddukt von $\underline{1}$ + 2,3-Dimethylbutadien). Die Ergebnisse sprechen für einen Reaktionsverlauf über $\underline{1}$ als Zwischenstufe. Zudem fordern sie die Bildung des Dimeren von $\underline{1}$ auf dem Weg über die Dimerisierung von $\underline{1}$ und nicht etwa eine - ebenfalls denk-

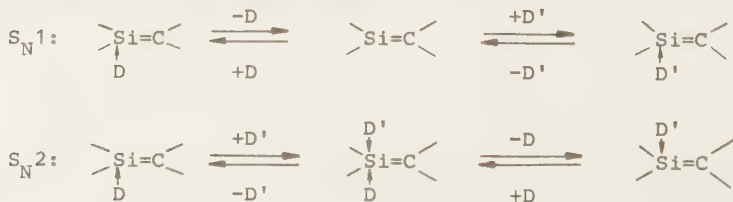
bare (s. oben) - Reaktion von 1 mit $\text{Me}_2\text{FSi-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ (in letzterem Falle sollte nämlich die Zersetzung von $\text{Me}_2\text{FSi-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ in Abwesenheit eines Fängers für 1 doppelt so schnell verlaufen wie in Anwesenheit).

Die Basizität eines Donors gegenüber 1 läßt sich auch durch Verdrängungsreaktionen bestimmen: der stärkere Komplexpartner verdrängt den schwächeren. So folgt etwa aus dem Befund, daß sich das Addukt $\underline{1}\cdot\text{NMe}_3$ durch NET_3 nicht in das Addukt $\underline{1}\cdot\text{NET}_3$ überführen läßt, daß NMe_3 gegenüber 1 basischer ist als NET_3 (Vers. 85). Die Substituierbarkeit von Br^- in $\text{Me}_2\text{BrSi-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ durch NMe_3 bzw. NET_3 oder von F^- in $\text{Me}_2\text{FSi-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ durch NMe_3 (Vers. 2.5.3., 2.6.3. und 2.5.4.) bedeutet - wegen der erwähnten Unlöslichkeit von LiX - allerdings noch nicht, daß NMe_3 basischer als Halogenid ist. In der Tat ist wohl das Umgekehrte der Fall (Vers. 2.5.5.).

Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß als notwendige Folge des Verdrängungsprinzips bei der Thermolyse der Addukte 2a, b von 1 und $\text{Me}_3\text{SiNCPh}_2$ (S. 2) in basischen Lösungsmitteln (THF, NMe_3 ; Vers. 23) intermediär Addukte von 1 mit Lösungsmittelmolekülen entstehen müssen, die ihrerseits dann mit angebotenen Fängermolekülen weiterreagieren.

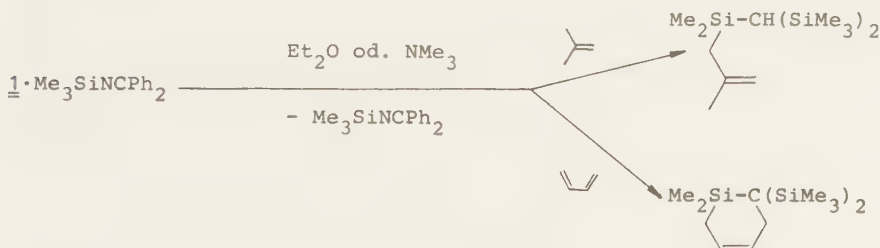
1.3. Mechanismus der Substitution von D in 1·D

Die Verdrängung von D in 1·D durch D' kann im Prinzip auf dissoziativem oder assoziativem Wege verlaufen. Im ersten Fall - einer Substitution des Typs $\text{S}_{\text{N}}1$ - dissoziiert 1·D im Sinne von (4) zunächst in 1 und D; das Silaethen 1 vereinigt sich dann mit D' zu 1·D'. Im zweiten Fall - einer Substitution des Typs $\text{S}_{\text{N}}2$ - bildet sich 1·D' über ein Assoziat, in welchem D und D' zugleich an 1 gebunden sind:



Tatsächlich erfolgen die Verdrängungen von D in $\underline{1}\cdot D$ durch D' offensichtlich teils auf erstem, teils auf letztem Wege (D' = allgemein jeder Reaktionspartner für $\underline{1}$).

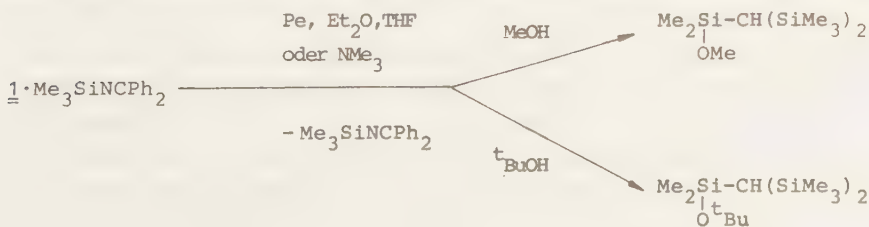
Setzt man etwa Isobuten oder Butadien mit den Addukten $\underline{2a, b}$ von $\underline{1}$ und $\text{Me}_3\text{SiNCPh}_2$ (S. 8) in Diethylether oder Trimethylamin als Lösungsmittel um (bei 100°C), so bildet sich das erwartete En-Reaktionsprodukt oder das [2+4]-Cycloaddukt (Vers.39, 49):



Läßt man Isobuten und Butadien gleichzeitig auf $\underline{1}\cdot\text{Me}_3\text{SiNCPh}_2$ bei 100°C einwirken, so beträgt das Molverhältnis der Produkte - unabhängig davon, ob in Et_2O oder NMe_3 gearbeitet wird - 70 : 30 (Vers.67, 70).

Da gemäß den Ausführungen von Kap. 1.2.2. intermediäre Donor-addukte von $\underline{1}$ gebildet werden, die dann ihrerseits mit Isobuten bzw. Butadien weiterreagieren, wobei die Geschwindigkeit dieser Folgereaktion unabhängig von der Art der austretenden Gruppen (Et_2O oder NMe_3) ist, erfolgt die Substitution offenbar auf dissoziativem ($\text{S}_{\text{N}}1$ -) Wege.

Anders liegen die Verhältnisse im Falle der Umsetzung von $\underline{1}\cdot\text{Me}_3\text{SiNCPh}_2$ mit MeOH und gleichzeitig $t\text{BuOH}$ in verschiedenen Lösungsmitteln (Pentan, Et_2O , THF, NMe_3) bei 100°C . Es bilden sich erwartungsgemäß die Insertionsprodukte von $\underline{1}$ in die O-H-Bindungen der Alkohole,



aber das Molverhältnis von MeOH- und t BuOH-Insertionsprodukt hängt vom Reaktionsmedium ab und wächst in der Reihe $Pe < Et_2O < THF < NMe_3$ (Vers. 23):

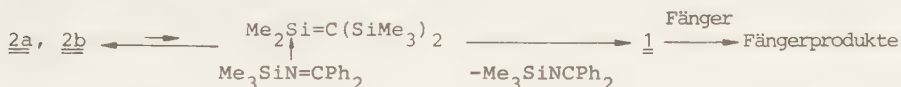
Lsm.	Pe	Et_2O	THF	NMe_3
$\frac{\text{mol } \underline{1} \cdot \text{MeOH}}{\text{mol } \underline{1} \cdot t\text{BuOH}}$	2,0	3,0	4,3	9.9

(Das Verhältnis von mol $\underline{1} \cdot \text{MeOH}$ /mol $\underline{1} \cdot t\text{BuOH}$ beträgt im Falle der Umsetzung von $\underline{1} \cdot NMe_3$ mit MeOH + $t\text{BuOH}$ bei Raumtemperatur in Et_2O 8,3; Vers. 74b). Letzteres Ergebnis spricht also für eine Substitution auf assoziativem (S_N2^-) Wege, bei der die Art der Abgangsgruppe eine Rolle spielt. Die Selektivität der intermediär gebildeten Donoraddukte $\underline{1} \cdot D$ ($D = Pe(\text{entfällt}), Et_2O, THF, NMe_3$) aus $\underline{1}$ und D (s. oben) bezüglich des aus sterischen Gründen langsamer reagierenden tert.-Butanols und des rascher reagierenden Methanols erhöht sich mit abnehmender Reaktivität der Addukte $\underline{1} \cdot D$, d.h. mit wachsender Basizität der austretenden Donoren hinsichtlich $\underline{1}$.

Die Vorstellung, daß Insertionsreaktionen von $\underline{1} \cdot NMe_3$ in O-H-Bindungen von Alkoholen assoziativ, En-Reaktionen und Cycloadditionen dissoziativ verlaufen wird durch den Befund gestützt, daß erstere Reaktionen zum Unterschied von letzteren, bei Raumtemperatur noch langsam erfolgenden Reaktionen, bereits bei tiefen Temperaturen rasch ablaufen (Vers. 73, 76, 82). Somit wirkt $\underline{1} \cdot NMe_3$ nur im Zuge der Reaktion mit Isobuten und Dimethylbutadien (entsprechendes gilt für andere organische Ene und Diene) als Generator für das Silaethen $\underline{1}$, während $\underline{1}$ bei der Umsetzung von $\underline{1} \cdot NMe_3$ mit Alkoholen kein Reaktionszwischenprodukt darstellt. Entsprechendes gilt, vorausgesetzt das Geschwindigkeitskriterium hat Gültigkeit, auch für Umsetzungen von $\underline{1} \cdot NMe_3$ mit Aminen, Aziden, Aceton usw. (vgl. Kap. 2).

Von Interesse ist in diesem Zusammenhang auch die zum $\underline{1}$ -Dimeren führende Thermolyse von $Me_2BrSi-ClLi(SiMe_3)_2$ in Diethylether und Tetrahydrofuran⁴⁾: Sie erfolgt im ersten Fall nach 1.Reaktionsordnung über freies Silaethen $\underline{1}$, im letzten Fall nach 2.Reaktionsordnung wohl über das Kondensationsprodukt $Me_2BrSi-C(SiMe_3)_2-Me_2Si-ClLi(SiMe_3)_2$. Offensichtlich liegt in THF - anders als in Et_2O - freies $[Me_2BrSi-C(SiMe_3)_2]^-$ vor, dessen erhöhte Nucleophilie die Geschwindigkeit der assoziativen Substitution von Br^- erheblich steigert.

Ob die Substitution von $\underline{1} \cdot D$ durch D' auf dissoziativem oder assoziativem Weg erfolgt, hängt nicht nur von der Art der eintretenden Teilchen D' ab, sondern wohl auch vom Typ der austretenden Gruppe D (schwach gebundene Donoren D werden leichter nach S_N1 , fest gebundene Donoren leichter nach S_N2 substituiert); man hat mit Übergängen zwischen reiner S_N1 - und S_N2 -Verdrängung zu rechnen. Die aus den $[2+2]$ - und $[2+4]$ -Addukten $\underline{2a, b}$ von $\underline{1}$ und $Me_3SiNCPh_2$ intermediär durch Ringöffnung entstehenden Addukte $\underline{1} \cdot Me_3SiNCPh_2$ werden offensichtlich stets nach S_N1 substituiert (sehr schwach gebundener Donor $Me_3SiNCPh_2$) wie etwa daraus folgt, daß die Grenzggeschwindigkeiten verschiedener Fängerreaktionen dieser Addukte (Reaktionen bei ausreichendem Fängerüberschuß) übereinstimmen (kein Käfigeffekt, Vers. 71):



Somit stellen die Addukte $\underline{2a}$, $\underline{2b}$, die zudem hydrolyse- und oxidationsunempfindlich sind, bevorzugte Quellen für das Silaethen $\underline{1}$ dar; mit ihnen wurde deshalb im wesentlichen die Reaktivität von $\underline{1}$ überprüft (vgl. Kap. 2).

Darüberhinaus spielt naturgemäß die Art der Silaethene eine entscheidende Rolle. So wächst die Neigung zur assoziativen Substitution mit abnehmender Sperrigkeit der Silaethene und umgekehrt. Infolgedessen tritt im Zuge der Thermolyse von $Me_2XSi-CLiH_2$ in Et_2O , anders als bei der Thermolyse von $Me_2XSi-CLi(SiMe_3)_2$ in Et_2O , kein Silaethen auf; $(Me_2Si=CH_2)_2$ bildet sich durch intermolekulare Kondensation zweier $Me_2XSi-CLiH_2$ -Moleküle, und zwar auch in Anwesenheit von 2,3-Dimethylbutadien oder N-Trimethylsilylbenzophenonimin (Vers. 2.6.9.).

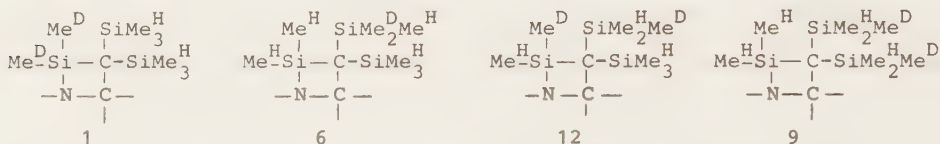
1.4. Stabilisierung der Addukte $\underline{1} \cdot D$

Bringt man die Addukte $\underline{1} \cdot D$ auf zunehmende Temperaturen, so wächst die Konzentration von $\underline{1}$ und D im Gleichgewicht mit $\underline{1} \cdot D$. Bleibt die Konzentration von $\underline{1}$ ausreichend klein, so erfolgt eine Dimernisierung von $\underline{1}$ noch sehr langsam; $\underline{1}$ ist metastabil. Eingehende Untersuchungen ergaben, daß ein solchermaßen metastabiles $\underline{1}$

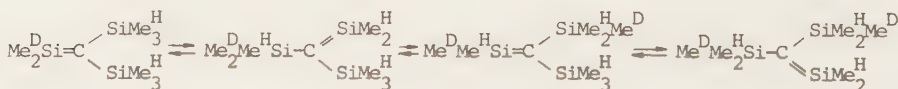
fluktuierende Eigenschaften aufweist (vgl. Kap. 1.4.1.). Wird die Konzentration an 1 ausreichend hoch, so beobachtet man Moleküldimerisierung (vgl. Kap. 1.4.2.). In manchen Fällen stabilisiert sich jedoch 1·D auch direkt (vgl. Kap. 1.4.3.).

1.4.1. Intramolekulare Umlagerung von 1

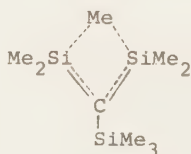
Erhitzt man das [2+2]-Addukt von $\text{Me}_2^{\text{D}}\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3^{\text{H}})_2$ ($\text{Me}^{\text{D}} = \text{CD}_3$, $\text{Me}^{\text{H}} = \text{CH}_3$) und $\text{Me}_3\text{SiNCPh}_2$ sechs Stunden lang auf 120°C in Benzol, so bildet sich ein Gemisch folgender [2+2]-Cycloaddukte im Verhältnis 1:6:12:9 (Vers. 4):



Ersichtlicherweise verteilen sich die deuterierten und nicht-deuterierten Methylgruppen des Silaethens $\text{Me}_2^{\text{D}}\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3^{\text{H}})_2$, die im [2+2]-Cycloaddukt enthalten sind, statistisch auf die drei Siliciumatome. Das Ergebnis läßt sich zwanglos damit interpretieren, daß die Methylgruppen des in geringer Menge bei 120°C im Gleichgewicht mit dem [2+2]-Addukt freigesetzten Silaethens wie folgt von Silicium zu Siliciumatom wandern:



Übergangsstufe der Methylgruppenwanderung ist wohl das nachfolgend wiedergegebene Teilchen (a), das wie das dimere Aluminiumtrimethyl (b) eine durch Dreizentren-Zweielektronenbindung verknüpfte Methylgruppe enthält.



(a)



(b)

Treibende Kraft für die Umlagerung ist ersichtlicherweise die hohe Acidität des ungesättigten Siliciumatoms.

Unterbricht man die Thermolyse von $\text{Me}_2^{\text{D}}\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3^{\text{H}})_2 \cdot \text{Me}_3\text{SiNCPH}_2$ nach kürzeren Zeitabständen, so läßt sich anhand der jeweiligen Produktzusammensetzung die Me^{D} -Wanderung direkt verfolgen (Vers. 5, 6). Erwartungsgemäß entsteht zunächst das [2+2]-Cycloaddukt aus $\text{Me}_2^{\text{H}}\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3^{\text{H}})(\text{SiMe}^{\text{H}}\text{Me}_2^{\text{D}})$ und $\text{Me}_3\text{SiNCPH}_2$. Die Halbwertszeit für einen Umlagerungsschritt beträgt ca. 30 Minuten.

Bemerkung: Die im Gleichgewicht mit seinem Donoraddukt stehende freie ungesättigte Siliciumverbindung stabilisiert sich, falls sie funktionelle, mit der $\text{Si}=\text{C}$ -Doppelbindung reagierende Gruppen enthält, durch intramolekulare Umlagerung ⁸⁾ (vgl. Kap. 1.4.3.)

1.4.2. Stabilisierung von $\underline{1} \cdot \text{D}$ ohne Beteiligung von D

Wie im Kap. 1.2. bereits auseinandergesetzt wurde, stabilisieren sich Addukte $\underline{1} \cdot \text{D}$ im Regelfall auf dem Wege einer Abdissoziation von D mit anschließender Dimerisierung von $\underline{1}$ zu $(\underline{1})_2$. Die Stabilisierung durch Dimerisierung erfolgt hierbei mit zunehmender Stärke der Bindung zwischen $\underline{1}$ und D zunehmend langsam. Folgende Reihe fallender Stabilität wurde für $\underline{1} \cdot \text{D}$ aufgefunden:

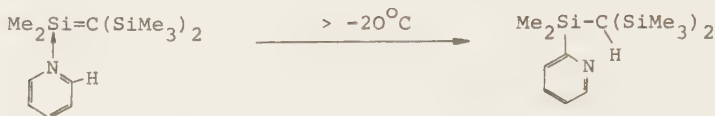


In Ausnahmefällen stabilisiert sich $\underline{1} \cdot \text{D}$ auch ohne Zwischenbildung von $\underline{1}$ direkt unter Bildung von $(\underline{1})_2$ und D. Als Beispiel hierfür wurde die Thermolyse von $\text{Me}_2\text{BrSi}-\text{Cl}(\text{SiMe}_3)_2$ in Tetrahydrofuran in Kap. 1.3. besprochen.

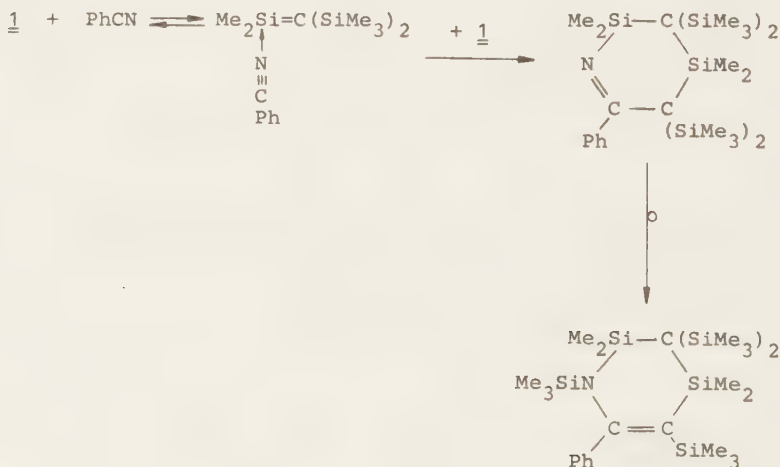
1.4.3. Stabilisierung von $\underline{1} \cdot \text{D}$ unter Beteiligung von D

Verfügt der Donor in $\underline{1} \cdot \text{D}$ über funktionelle, mit der $\text{Si}=\text{C}$ -Doppelbindung reagierende Gruppen, so kommt es zu einer intramolekularen Stabilisierung von $\underline{1} \cdot \text{D}$ unter Beteiligung von D. Beispielsweise stabilisieren sich Alkohol- oder Aminaddukte von $\underline{1}$ unter Wanderung des sauerstoff- bzw. stickstoffgebundenen Wasserstoffs zum

ungesättigten Kohlenstoffatom (vgl. Kap. 2.1.). Pyridin bildet mit 1 bei -78°C ein rotes Addukt, welches sich ab -20°C in ein Insertionsprodukt von 1 in eine C-H-Bindung von Pyridin umwandelt (Vers. 2.6.4.):



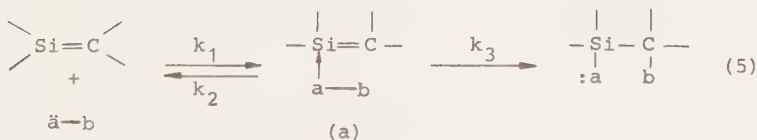
Das primäre Addukt von $\text{Me}_3\text{SiNCPh}_2$ an 1 stabilisiert sich durch Umlagerung in ein [2+2]- sowie [2+4]-Cycloaddukt (vgl. Kap.1.1.2.). Ein weiteres Beispiel stellt die Erzeugung von 1 in Benzonitril dar ^{1,9}). Das hierbei sich wohl bildende Addukt von 1 und Benzonitril lagert sich - aus sterischen Gründen - nicht in ein [2+2]-Cycloaddukt um, sondern addiert ein weiteres Molekül 1 unter Bildung eines [2+2+2]-Cycloaddukts aus zwei Molekülen 1 und einem Molekül Benzonitril:



2. Reaktivität des Silaethens $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$

2.1. Insertionsreaktionen

Nach bisheriger (hypothetischer) Vorstellung vollzieht sich die Insertion von >Si=C< in polare a-b-Bindungen (Addition von a-b an die Si=C-Doppelbindung) ¹⁰⁻¹²⁾ schrittweise. Einstufen-Insertionsreaktionen sind aufgrund der Nichterhaltung der Orbitalsymmetrie ¹³⁾ nicht erlaubt. >Si=C< addiert sich im Regelfall im Sinne von (5) als Lewis-Säure an das elektronegravere, als Lewis-Base wirkende Atom der a-b-Gruppierung (die Lewis-Base muß freie Elektronen aufweisen) zu einem Lewis-Säure-Base-Addukt (5a). Letzteres lagert sich zum eigentlichen Insertionsprodukt um. Die Gesamtgeschwindigkeit der Insertion hängt damit von der absoluten Größe der Geschwindigkeitskonstanten k_1 , k_2 und k_3 für die Bildung und den Zerfall von (5a) ab,



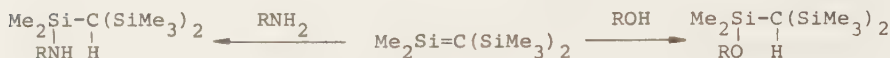
Die Addition an organische C=C-Doppelbindungen vollzieht sich ebenfalls über einen Zweistufenmechanismus, wobei der initiierte Reaktionsschritt aber in einem Angriff des elektrophilen Reagens (z.B. HCl) unter Bildung eines Carbenium-Ions besteht ¹⁴⁾.

Für den Reaktionsablauf (5) spricht im Falle von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ die Möglichkeit, Verbindungen des Typs 1·D (a) zu isolieren. Das Addukt 1·NMe₃ (vgl. Kap. 1.1.1.) ist ein typisches Beispiel für ein Lewis-Säure-Base-Zwischenaddukt (5a). Allerdings unterbleibt im vorliegenden Fall der abschließende Reaktionsschritt der Insertion, da er offenbar so langsam erfolgt, daß ihm eine andere Reaktion (Dimerisierung von 1) den Rang abläuft. Dies ist jedoch offensichtlich nicht der Fall bei Addukten von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ mit Alkoholen, Aminen usw., über die

nachfolgend berichtet wird. Die Umsetzungen wurden unter anderem mit dem Ziel durchgeführt, weitere Hinweise auf den Ablauf (5) im Fall des Silaethens 1 zu erhalten.

2.1.1. Insertionen in Element-Wasserstoff-Bindungen

Alkohole und Amine reagieren mit 1, generiert aus den Addukten von 1 mit $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{CPh}_2$ (2a, b) (Vers. 7, 24) gemäß:



zu Alkohol- bzw. Amin-Additionsprodukten an die $\text{Si}=\text{C}$ -Doppelbindung von 1. Durch Konkurrenzversuche mit jeweils zwei Fängern wurde die relative Reaktivität der Alkohole (Vers. 10-17) und Amine (Vers. 26-28) ermittelt. Im Fall der Alkohole ergab sich die in Fig. 2 wiedergegebene Reaktivitätsreihe, in der die Alkohole, geordnet nach ihrem Typ, umso höher stehen, je reaktiver sie sind (relative Reaktivität in Klammern):

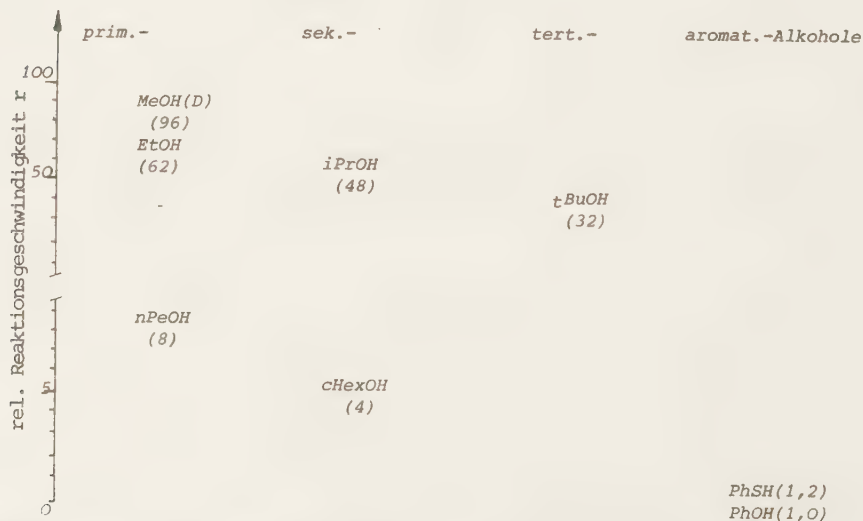


Fig. 2: Relative Reaktivitäten verschiedener Alkohole gegenüber 1 (erzeugt aus $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{CPh}_2$ in Et_2O bei 100°C ; nPeOH = n-Pentanol, cHexOH = Cyclohexanol).

Im Sinne des Reaktionsablaufs (5) reagiert basischeres MeOH (pK_s 16) schneller als weniger basisches Phenol (pK_s 10). Würde ein elektrophiler Additionsmechanismus, wie im Falle der Addition von Alkoholen an organische C=C-Doppelbindungen vorliegen, so sollte die stärkere Säure Phenol rascher als die schwächere Säure Methanol reagieren. Im Sinne von (5) reagiert darüberhinaus Essigsäure langsamer als Methanol (Vers. 19). Auch der sterische Einfluß bei den Alkoholadditionen spricht für den Ablauf (5): Basischeres n-PeOH (pK_s 17) reagiert viel langsamer als MeOH (pK_s 16), basischeres t BuOH (pK_s 19) langsamer als i-PrOH (pK_s 18).

Zur Erklärung des elektronischen und sterischen Einflusses kann u.a. angenommen werden, daß die Zwischenstufen $\underline{1} \cdot ROH$ langsamer aus $\underline{1}$ und ROH entstehen und rascher unter Wasserstoffumlagerung in die Insertionsprodukte übergehen. Für letztere Vorstellung spricht etwa die Umsetzung von $\underline{1}$ (aus 2a, b) mit äquimolaren Mengen an MeOH und MeOD, wobei gleiche Mengen an $Me_2(MeO)Si-CH(SiMe_3)_2$ und $Me_2(MeO)Si-CD(SiMe_3)_2$ gebildet werden (Vers. 8, 9). Ginge die Protonen- bzw. Deuterium-Umlagerung in die Gesamtgeschwindigkeit der Insertionsreaktion ein, so müßte sich ein Isotopeneffekt bemerkbar machen (entsprechendes würde darüberhinaus auch für einen elektrophilen Additionsmechanismus zutreffen).

Analoges wie für Alkohole gilt auch für die relative Reaktivität der Amine bezüglich $\underline{1}$, generiert aus 2a, 2b (vgl. Fig. 3):

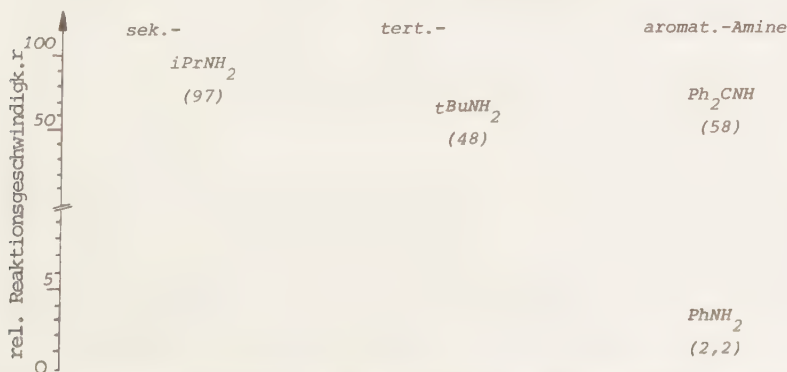


Fig. 3: Relative Reaktivitäten von verschiedenen Aminen gegenüber $\underline{1}$ (erzeugt aus $\underline{1} \cdot Me_3SiNPh_2$ in Et_2O bei $100^\circ C$).

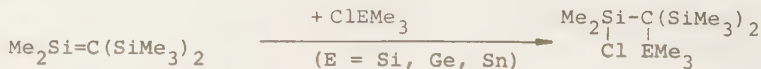
Um deren Reaktivität mit der der Alkohole vergleichen zu können, wurde in einem Konkurrenzversuch die relative Geschwindigkeit der Addition von PhOH und PhNH_2 bestimmt (Vers. 69). In den in Fig. 2 und 3 in Klammern wiedergegebenen relativen Reaktivitäten ist das Ergebnis letzteren Versuchs mitberücksichtigt. Hier-nach reagieren Amine etwas schneller mit 1 als vergleichbar substituierte Alkohole. Die bereits auf anderen Wegen erkannte hohe Basizität von Aminen bezüglich 1 zeigt sich somit auch in der Reaktivität.

Die Umsetzungen von $\underline{1} \cdot \text{NMe}_3$ mit den in Fig. 2 und 3 aufgeführten Alkoholen und Aminen führen mit vergleichbaren relativen Reaktivitäten zu den gleichen Produkten wie die der 1-Quellen 2a und 2b bei 80°C (Vers. 7, 24), allerdings bereits bei Raumtemperatur. Es muß aber berücksichtigt werden, daß die Bildung der Zwischenstufen $\underline{1} \cdot \text{ROH}$ bzw. $\underline{1} \cdot \text{RHH}_2$ (Vers. 74) in letzterem Falle durch Assoziation von 1 und ROH bzw. RNH_2 , in ersterem Falle durch assoziative Substitution von NMe_3 in $\underline{1} \cdot \text{NMe}_3$ durch ROH bzw. RNH_2 erfolgt (vgl. Kap.1.3.). Elektronische und sterische Effekte von ROH bzw. RNH_2 beeinflussen somit die Geschwindigkeit der Assoziation bzw. assoziativen Substitution ähnlich.

2.1.2. Insertionen von 1 in Element-Element-Bindungen

2.1.2a Element-Halogen-Bindungen (Element = Si, Ge, Sn)

Die Insertion von 1 in Element-Halogen-Bindungen von Verbindungen des Typs Me_3ECl (E = Si, Ge, Sn) gemäß:



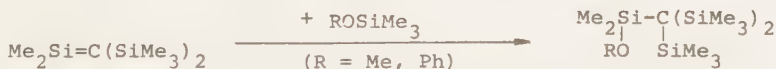
erfolgt in Richtung Me_3SiCl , Me_3GeCl , Me_3SnCl zunehmend leichter. So addiert sich Me_3SnCl schnell und quantitativ mit thermisch aus 2a, b erzeugtem 1 (Vers. 32), während im Falle von Me_3GeCl als

Reaktionspartner neben dem Additionsprodukt bereits die typischen Thermolyseprodukte von 2a, b mitentstehen (Vers. 31, 44) und im Fall von Me_3SiCl kein Reaktionsprodukt des Typs $\text{Me}_2\text{ClSiC}(\text{SiMe}_3)_3$ gebildet wird. (Die beschriebene Bildung von $\text{Me}_2\text{ClSiC}(\text{SiMe}_3)_3$ durch Thermolyse von $\text{Me}_2(\text{TosO})\text{Si-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ in Gegenwart von Me_3SiCl ¹⁾ scheint infolgedessen nicht über freies Silaethen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ sondern auf anderem Wege zu verlaufen ^{Anm.)}).

Die Ergebnisse lassen sich mit einer raschen, reversiblen Adduktbildung $\underline{1} \cdot \text{Me}_3\text{ECl}$ (Gleichgewicht auf der Eduktseite), gefolgt von einer langsamen Umlagerung in das Insertionsprodukt erklären (5). Letztere Reaktion stellt formal eine nucleophile Substitution von Chlorid am Atom E durch einen Alkylrest dar. Tatsächlich erfolgen nucleophile Substitutionen von Chlorid in der Reihenfolge $\text{Me}_3\text{SiCl} < \text{Me}_3\text{GeCl} < \text{Me}_3\text{SnCl}$ rascher.

2.1.2b Silicium-Sauerstoff-Bindungen

Thermisch aus 2a, b erzeugtes Silaethen 1 schiebt sich quantitativ in die Si-O-Bindung der Trimethylsilylether Me_3SiOMe ⁹⁾ sowie Me_3SiOPh (Vers. 35) ein:

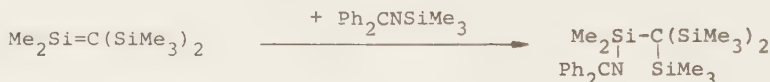


Das Disiloxan $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$ geht diese Reaktion nicht mehr ein ¹⁵⁾, da offenbar der Verbindungssauerstoff keine ausreichende Basizität besitzt ($d_{\pi}p_{\pi}$ -Rückbindung!), so daß sich das Addukt $\underline{1} \cdot (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$, welches Voraussetzung für den Ablauf (5) ist, nicht mehr in genügender Konzentration bildet. Die Thermolyse von 2a, b ist hier rascher als die Additionsreaktion.

Anm.: Die Umsetzung von 1 - erzeugt aus 2a, b - mit Brom führt nur zum Teil zum Insertionsprodukt $\text{Me}_2\text{BrSi-CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ (neben Me_3SiBr und ansonsten ungeklärten Produkten, Vers. 34). Mit SiF_4 reagiert thermisch aus 2a, b generiertes 1 nur schlecht zu bisher nicht charakterisierten Produkten.

2.1.2c Silicium-Stickstoff-Bindungen

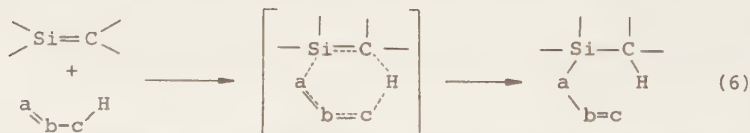
Setzt man 2a, b bei 100°C mit überschüssigem $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{CPh}_2$ um (Vers. 36), so entsteht quantitativ das Insertionsprodukt von 1 in die Si-N-Bindung des Edukts:



Das gebildete Produkt ist im Falle der Thermolyse von 2a, b das zweite Produkt neben dem Dimeren von 1 (Kap. A).

2.2. En-Reaktionen

Die En-Reaktion stellt eine Addition einer (in der Regel elektrophilen) ungesättigten Verbindung ("Enophil", hier $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$) an ein (in der Regel nucleophiles) Doppelbindungssystem $\text{a}=\text{b}-\text{c}-\text{H}$ (z.B. $\text{>C}=\text{C}-\text{C}-\text{H}$, $\text{-N}=\text{C}-\text{C}-\text{H}$, $\text{O}=\text{C}-\text{C}-\text{H}$) mit allylischem H dar¹⁶⁾:



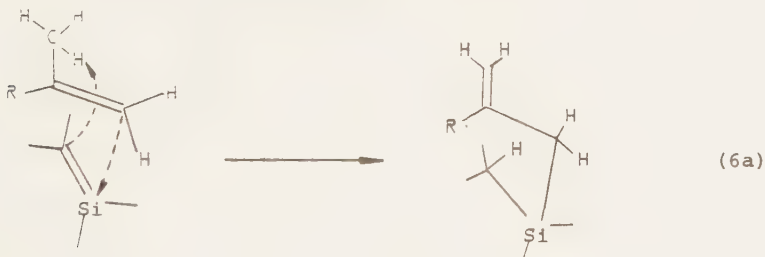
Reaktionen, welche wie in (6) unter Doppelbindungs- und Wasserstoff-Verschiebung ablaufen, sind nach den Regeln der Erhaltung der Orbitalsymmetrie erlaubt¹³⁾. Infolgedessen kann eine En-Reaktion - wie in Gleichung (6) angedeutet - im Zuge eines einstufigen Synchronprozesses mit cyclischem Übergangszustand ablaufen, sie muß es aber nicht. Theoretische¹⁷⁾ und experimentelle^{16,18)} Befunde über die erstmals von Alder¹⁹⁾ als Reaktionsprinzip in der organischen Chemie beschriebenen En-Reaktionen deuten auf einen synchronen supra,suprafacialen endo- bzw. exo-orientierten Prozess hin, der auch als - der Diels-Alder-Reaktion verwandt - $[(\sigma_2 + \pi_2) + \pi_2]$ -Cycloaddition mit einem Wasserstoffatom in der Vierring-Komponente bezeichnet wird²⁰⁾.

Nachfolgend werden eingehende Untersuchungen der Reaktivität des Silaethens 1 mit organischen Enen geschildert, die zeigen

sollten ob sich 1 in En-Reaktionen analog organischen Enen verhält. Anschließend werden einige Reaktionen von 1 mit Hetero- enen ($\text{Me}_2\text{C}=\text{O}$ usw.) geschildert.

2.2.1. En-Reaktionen von 1 mit Alkenen

Das Silaethen 1, thermisch erzeugt aus 2a, b (entsprechendes gilt auch für 1 erzeugt aus $\text{1} \cdot \text{NMe}_3$), reagiert mit einer vielzahl von 2-substituierten Propenen $\text{H}_2\text{C}=\text{CR}-\text{CH}_3$ im Sinne einer En-Reaktion (vgl. Tab. 1):



Tab. 1: Mit 1 umgesetzte 2-substituierte Propene, geordnet nach fallender Reaktivität bezüglich 1.

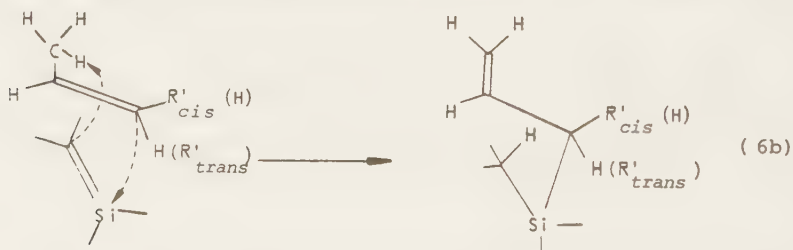
Ene 	Name	R	Vers. Nr.
	Propen	H	33
	2-Methylpropen (Isobuten)	Me ^{b)}	33
	2-Methyl-1,3-buta- dien (Isopren)	$\text{CH}=\text{CH}_2$ ^{a)}	50
	2,3-Dimethyl-1,3- butadien (DMB)	$\text{CMe}=\text{CH}_2$ ^{a)}	51

a) Bei der Umsetzung von 1 mit 2-Methyl-1,3-butadien (Isopren) bzw. 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (DMB) entstehen neben En-Reaktionsprodukten auch [2+4]-Cycloaddukte (vgl. Kap. 2.5.) Lit.4).

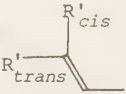
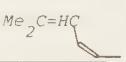
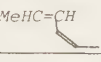
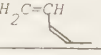
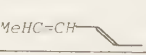
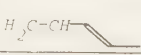
b) Charakterisierung Lit. 4.

Die in Tab. 1 wiedergegebene relative Reaktivität 2-substituierter Propene wurde durch Konkurrenzversuche bestimmt. Die Ergebnisse sind in Fig. 4^{Anm.} zusammengestellt. Daraus geht hervor, daß die Reaktivität der Ene bezüglich 1 in der Reihe Propen > Isobuten > Isopren > DMB fällt, also mit zunehmender Raumerfüllung des Restes R ($H < Me < CH=CH_2 < CMe=CH_2$) in $H_2C=CR-CH_3$. Ersichtlicherweise kommt es im Zuge der Bildung des Übergangszustandes zu sterischen Wechselwirkungen zwischen den 2-substituierten Propenen und dem Silaethen 1 (vgl. (6a)).

In analoger Weise wurden 1-substituierte Propene $R'HC=CH-CH_3$ hinsichtlich ihrer En-Reaktivität gegenüber thermisch aus 2a, b (oder 1·NMe₃) erzeugtem 1 untersucht (vgl. Tab. 2 und Fig. 4^{Anm.}):



Tab. 2: Mit 1 umgesetzte 1-substituierte Propene, geordnet nach fallender Reaktivität gegenüber 1.

Ene 	Name	R' _{cis}	R' _{trans}	Vers. Nr.
	cis-2-Buten	Me	H	33
	trans-2-Buten	H	Me	33
 a)	2-Methyl- cis 4-2,4-hexadien	Me ₂ C=CH	H	57
 b)	cis-2-trans-4- 2,4-Hexadien	CHMe=CH	H	56
 b)	cis-1,3-Pentadien	CH ₂ =CH	H	53
 b)	trans-2-trans- 4-2,4-Hexadien	H	CHMe=CH	55
 c)	trans-1,3-Penta- dien	H	CH ₂ =CH	52

- a) Nicht als solches, sondern als Derivat mit einer Methylgruppe in 5-Stellung eingesetzt (2,5-Dimethylhexadien). Gemäß Tab. 1 sollte das methyl-freie Derivat noch etwas rascher reagieren.
- b) Bei den Umsetzungen mit cis-2-trans-4-2,4-Hexadien, cis-1,3-Pentadien und trans-2-trans-4-2,4-Hexadien entstehen neben En-Reaktionsprodukten auch [2+4]-Cycloaddukte (vgl. Kap. 2.5.).
- c) trans-1,3-Pentadien reagiert nicht in ^1H -NMR-spektroskopisch nachweisbaren Mengen zu einem En-Reaktionsprodukt, sondern ausschließlich zu einem [2+4]-Cycloaddukt.

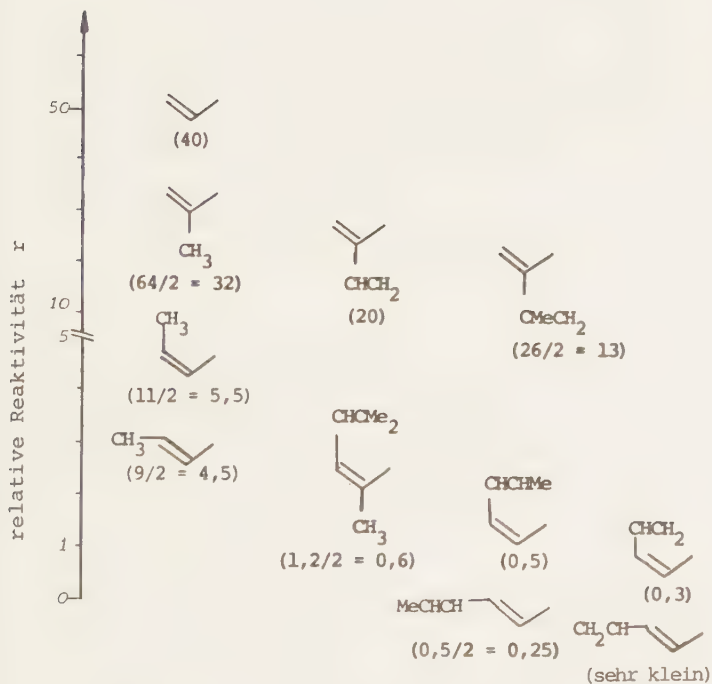


Fig. 4: Relative Reaktivitäten r der 1- bzw. 2- substituierten Propene für die En-Reaktion mit 1, bezogen auf die [2+4]-Cycloaddition von 1 mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (DMB) identisch 50. Die relativen Reaktivitäten r der Alkene sind gleich den experimentellen Werten r_{exp} , dividiert durch die Zahl n der äquivalenten Propeneinheiten bei gegebenem Alken: $r = r_{exp}/n$.

Ersichtlicherweise reagieren Propene mit cis-konfigurierten Resten in 1-Stellung (R'_{cis}) schneller als solche mit entsprechend trans-konfigurierten Resten in 1-Stellung (R'_{trans}) (vgl. z.B. cis- und trans-2-Buten sowie cis-trans-2,4-Hexadien und trans-trans-2,4-Hexadien). Im Falle der 1,3-Pentadiene konnten wir sogar nur bei der cis-konfigurierten Verbindung ein En-Reaktionsprodukt nachweisen. Offenbar kommt es im Zuge der Bildung des Übergangszustandes zu stärkerer sterisch-abstoßender Wechselwirkung zwischen den trans-1-substituierten Propenen und 1 als zwischen cis-1-substituierten Propenen und 1 (vgl. (6b)). Darüberhinaus geht aus Tab. 2 noch hervor, daß cis-1-substituierte Propene in der Reihe der Verbindungen mit $R'_{cis} = CMe_2=CH > CHMe=CH > CH_2=CH$ abnehmend langsamer mit 1 reagieren (entsprechendes gilt wohl für R'_{trans} , die Abstufung der Reaktionsgeschwindigkeit sollte hier noch auffälliger sein). Der Befund läßt sich damit erklären, daß 1 ein elektrophiles Enophil ist, so daß En-Reaktionen mit wachsender Nucleophilie des Ens, also mit zunehmender, sterisch nicht mehr wirksamer Methylsubstitution am Endkohlenstoffatom einer Vinylgruppe in 1-Position des Propens, rascher ablaufen.

Ferner geht aus Fig. 4 hervor, daß 2-substituierte Propene schneller mit 1 En-Reaktionen eingehen als 1-substituierte (vgl. z.B. Isobuten und cis- bzw. trans-2-Buten), oder - mit anderen Worten - daß sich sterische Hinderung in der 1-Position der Propene stärker hemmend auf die Ausbildung des Übergangszustandes (vgl. (6)) auswirkt, als in der 2-Position.

Zu ähnlichen Ergebnissen führen auch Untersuchungen über die En-Reaktion in der organischen Chemie (vgl. Lit. 16). So findet man auch dort - unter Ausbleiben der bei Butadienen möglichen [2+4]-Cycloadditionsreaktionen - ausschließlich En-Reaktionen, wenn die für eine Diels-Alder-Reaktion in Anspruch genommenen C-Termini hochalkyliert sind. En-Reaktionen an substituierten Propenen laufen aus sterischen Gründen bei 1-substituierten schwieriger ab als bei 2-substituierten (Reaktivität Isobuten : trans-2-Buten gegenüber Azodicarbonsäure-diethylester = 4,6:1²¹); vgl. 7,1:1 gegenüber 1). Die ebenfalls dort beschriebene ungewöhnliche Reaktivitätsabstufung von cis- und trans-2-Buten (1:3,7)

weicht von der hier beschriebenen ab (1:0,8) und wird auf sterische Abstoßung bei der - normalerweise vorliegenden - cis-Form des Azodicarbonsäure-diethylesters zurückgeführt.

Das Silaethen 1, generiert aus 1·NMe₃ bei Raumtemperatur geht ebenfalls eine rasch und eindeutig verlaufende En-Reaktion mit 2-Methylpropen (Isobuten) ein (Vers. 76).

2.2.2. En-Reaktionen von 1 mit Hetero-Enen

Auch Ene des Typs $O=C-C^1-H$ vermögen mit 1, erzeugt aus 2a, b bei 100°C En-Reaktionen einzugehen. Die Verbindungen Me₂CO (Vers. 37, 43)¹⁾ und Me(EtO)CO (Vers. 38) reagieren wesentlich rascher (Me₂CO etwa 180 mal schneller) als z.B. 2-Methylpropen (Isobuten) mit 1 wie folgt:



Der Grund dürfte in der höheren Affinität von Silicium zu Sauerstoff liegen (möglicherweise ursächlich in einer höheren Beweglichkeit des C-gebundenen Wasserstoffs).

Statt durch En-Reaktion im Sinne von (6c) könnte sich das En-Reaktionsprodukt im Falle von Aceton auch auf dem Wege über das mit Aceton in kleiner Gleichgewichtskonzentration stehende Enol nach (6d) bilden:

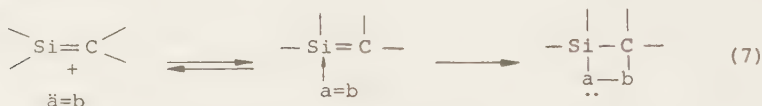


Gegen den in (6d) vorgeschlagenen Reaktionsablauf spricht der geringe Enolanteil von 0,00025%²²⁾ im Gleichgewicht mit Aceton. Hier nach sollte 1 - vorausgesetzt das Enol H₂C=CMe-OH addiert sich ähnlich rasch wie Isopropanol Me-CHMe-OH, nämlich 4466-mal rascher als Isobuten (vgl. Kap. 2.6. und 2.2.1.) - mit Aceton 0,000 0025 x 4466 = 0,01-mal so rasch wie Isobuten reagieren. Tatsächlich setzt sich Aceton viel rascher mit 1 um, so daß (6d) wohl nur untergeordnete Bedeutung für die Produktbildung hat.

Auch mit Aceton reagiert aus 1·NMe₃ erzeugtes Silaethen 1 rasch und eindeutig zu einem En-Reaktionsprodukt (Vers. 77; vgl. Kap. 1.3.).

2.3. [2+2]-Cycloadditionen

[2+2]-Cycloadditionen von 1 (oder anderen Silaethenen) an Doppelbindungssysteme $a=b$ (z.B. Alkene, Ketimine, Silaethene) dürften in der Regel zweistufig verlaufen; einstufige supra-suprafaciale [2+2]-Cycloadditionen sind wegen der Nichterhaltung der Orbitalsymmetrie¹³⁾ mehr oder weniger verboten (vgl. die mit [2+2]-Cycloadditionen mechanistisch verwandten Insertionen, Kap. 2.1.):



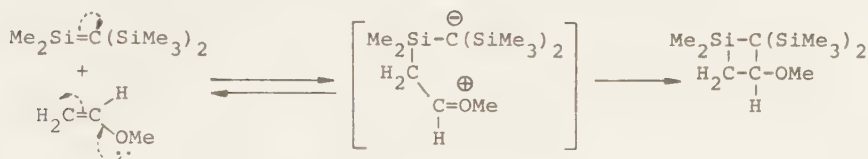
Nach unseren Beobachtungen⁹⁾ geht das Silaethen 1 nur dann mit Enen $a=b$ [2+2]-Cycloadditionen ein, wenn der Reaktand ein freies Elektronenpaar besitzt oder wenn - wie im Fall des Methylvinylethers $\text{MeO}-\text{CH}=\text{CH}_2$ - die Enkomponente durch eine benachbarte Gruppe mit freiem n- bzw. π -Elektronenpaar (s. unten) aktiviert ist (Alkene wie Ethylen oder Acetylen setzen sich bei Normalbedingungen nicht zu [2+2]-Cycloaddukten um²³⁾). Reaktionen (radikalische Prozesse) mit letzteren Enen werden nur bei höchsten Temperaturen beobachtet^{10, 11)}).

Nachfolgend werden die Reaktionen von 1 mit Methylvinylether sowie mit cis-1,3-Pentadien, also aktivierten Alkenen, beschrieben, die zeigen sollten ob das Silaethen 1 elektrophil mit Alkenen [2+2]-Cycloadditionen eingehen kann. Bezüglich der Reaktion mit Heteroalkenen vgl. z.B. Darstellung von 2a (S.7) sowie Lit. 24,25.

2.3.1. [2+2]-Cycloaddition von 1 mit Methylvinylether

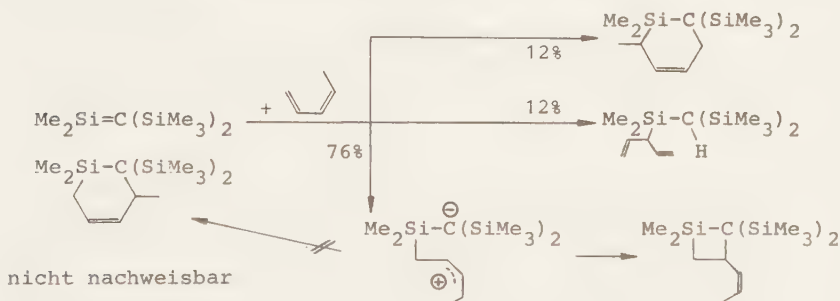
Theoretische²⁶⁾ und experimentelle Befunde²⁷⁾ in der organischen Chemie weisen darauf hin, daß elektronenreiche (nucleophile) Ene vom Typ der Alkoxyethylene (z.B. $\text{H}_2\text{C}=\text{CHOMe}$) mit elektronenarmen (elektrophilen) Enen vom Typ der Cyanoethylene (z.B. TCNE) [2+2]-Cycloaddukte auf mehrstufigem, nicht synchron verlaufendem Weg einzugehen imstande sind. Auch das Silaethen 1, erzeugt

aus 2a, b bei 100°C, geht als elektrophiles En (vgl. Kap. 1.) mit $\text{H}_2\text{C}=\text{CHOMe}$ eine rasch und quantitativ ablaufende [2+2]-Cycloaddition ein (Vers. 45):



2.3.2. [2+2]-Cycloaddition von 1 mit cis-1,3-Pentadien

Das Silaethen 1, thermisch erzeugt aus 2a, b, setzt sich nur langsam mit cis-1,3-Pentadien bei 120°C um. Nach drei Tagen ist die Reaktion vollständig. Es entsteht - neben einem En-Reaktionsprodukt (vgl. Kap. 2.2.) und einem [2+4]-Cycloaddukt (vgl. Kap. 2.5.) - ein [2+2]-Cycloaddukt (Vers. 53):



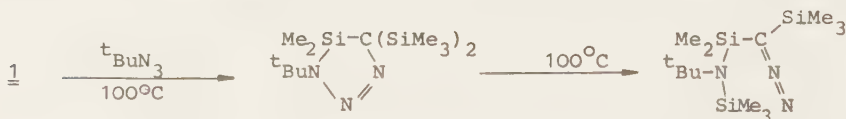
Für die Konstitution des in 76% Ausbeute entstehenden [2+2]-Cycloaddukts spricht neben ^1H - und ^{13}C -spektroskopischen Untersuchungen folgende Überlegung: Von den denkbaren zwitterionischen Übergangsstufen ist die oben dargestellte die günstigste (positive Ladung durch Methylgruppen stabilisiert). Die Bildung nur eines der möglichen [2+2]-Cycloaddukte spricht gegen einen diradikalischen Reaktionsablauf; die in der organischen Chemie beschriebenen [2+2]-Cycloadditionen können - abhängig von den jeweiligen Substituenten der Tetramethylen-Zwischenstufe²⁸⁾ - die ganze Bandbreite von diradikalischen (z.B. $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CF}_2$ + versch. Butadiene²⁹⁾) bis zwitterionischen (z.B. TCNE + versch. Enol-ether³⁰⁾) Reaktionsabläufen einnehmen.

2.4. [2+3]-Cycloadditionen

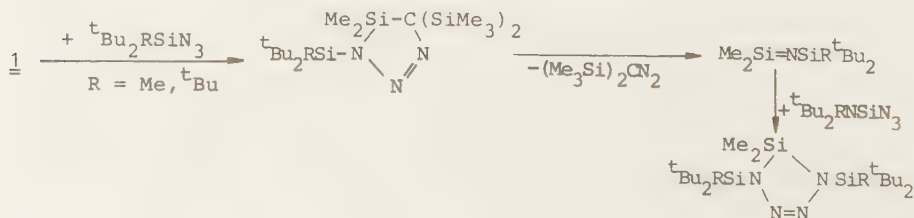
Ähnlich wie die [2+4]-Cycloadditionen (vgl. Kap. 2.5.) können [2+3]-Cycloadditionen von Systemen des Typs $\ddot{a}-b\equiv c$ (1,3-Dipole^{31, 32)} mit 1,3-Dipolarophilen (hier: $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$) in einstufigen, nach den Regeln der Erhaltung der Orbitalsymmetrie erlaubten¹³⁾ Reaktionen ablaufen:



Im Rahmen dieser Arbeit wurden als 1,3-Dipole Azide des Typs $\text{R}-\text{N}_3$ ($\text{R} = \text{}^t\text{Bu}$, $\text{}^t\text{Bu}_2\text{MeSi}$, $\text{}^t\text{Bu}_3\text{Si}$) mit 1, erzeugt aus 2a, b bei 100°C (Vers. 46-48), umgesetzt. Im Falle von $\text{}^t\text{BuN}_3$ bleibt die Reaktion nicht auf der Stufe des [2+3]-Cycloaddukts stehen, sondern dieses lagert sich in ein Diazomethanderivat um²⁴⁾ (Vers. 48):



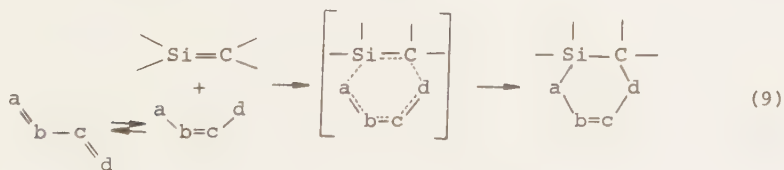
Bei Verwendung von $\text{1}\cdot\text{NMe}_3$ als Edukt setzt sich $\text{}^t\text{BuN}_3$ bereits bei Raumtemperatur zum [2+3]-Cycloaddukt um, welches unter diesen Bedingungen metastabil ist und isoliert werden kann (Vers. 80). Auch die durch Umsetzung von 1, erzeugt aus 2a, b bei 100°C, mit $\text{}^t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$ und $\text{}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ erhältlichen [2+3]-Cycloaddukte sind unter den Reaktionsbedingungen metastabil und zerfallen - anders als das [2+3]-Cycloaddukt von 1 und $\text{}^t\text{BuN}_3$ - unter [2+3]-Cycloreversion in Bis(trimethylsilyl)diazomethan und Silaketimine $\text{Me}_2\text{Si}=\text{NSiR}^t\text{Bu}_2$ ($\text{R} = \text{Me}$, $\text{}^t\text{Bu}$), die sich ihrerseits mit den eingesetzten Aziden vereinigen²⁴⁾:



Bisher konnte nicht geklärt werden, ob die beschriebenen [2+3]-Cycloadditionen von 1 und Aziden konzertiert oder nicht-konzertiert verlaufen. (Bezüglich der Reaktion von 2a, b mit $t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ und ihrer Nutzung zur Aufklärung der Isotopenmarkierung in den aus $(\text{D}_3\text{C})_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ und $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{CPh}_2$ erhaltenen, längere Zeit bei 120°C gehaltenen Addukten vgl. Kap. 1.4.1., sowie Vers. 5, 6.)

2.5. [2+4]-Cycloadditionen

Die [2+4]-Cycloadditionen von (meist elektrophilen) Alkenen $\text{a}=\text{b}$ ("Dienophil", hier $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$) mit (meist nucleophilen) Dienen des Typs $\text{a}=\text{b}-\text{c}=\text{d}$ (z.B. $\text{>C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}<$) - nach ihren Entdeckern auch Diels-Alder-Reaktionen benannt³³⁾ - stellen die wohl bekanntesten orbitalsymmetriekontrollierten Synchronreaktionen¹³⁾ in der organischen Chemie dar:



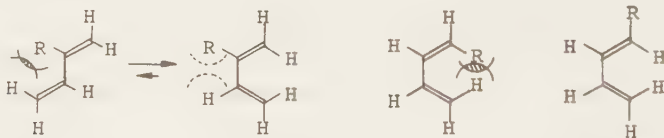
Allgemein weisen [2+4]-Cycloadditionsreaktionen in der organischen Chemie einige wesentliche Kennzeichen auf:

- Die Additionen verlaufen nach dem "cis"-Prinzip³⁴⁾, was zur Folge hat, daß die räumliche Anordnung von Liganden im Dien und im Dienophil auch im gebildeten 1:1-Addukt erhalten bleibt - die [2+4]-Cycloadditionen verlaufen also stereospezifisch.
- Cyclische Diene befolgen meist das "endo"-Prinzip³⁴⁾. Bei der Vereinigung cyclischer Diene mit cyclischen Dienophilen ist die sandwich-artige Vororientierung der Komponenten am günstigsten, welche die in den Edukten vorhandenen Doppelbindungen in größt mögliche Nähe bringt.

- Unsymmetrisch substituierte Edukte vereinigen sich im Zuge der [2+4]-Cycloaddition regiospezifisch, also in der Weise, daß sich der günstigste Übergangszustand bildet.
- Kinetische Messungen^{35,36)} bestätigen die "Alder-Regel", die besagt, daß elektronenspendende Substituenten im Dien die [2+4]-Cycloaddition beschleunigen, während sie durch elektronenziehende gehemmt wird.
- Gemäß den "Woodward-Hoffmann-Regeln"¹³⁾ erfolgt die zu dem [2+4]-Cycloaddukt führende Schließung der beiden Bindungen synchron.
- Die eingesetzten Diene müssen in cisoider Anordnung vorliegen.

2.5.1. [2+4]-Cycloadditionen von 1 mit organischen Dienen

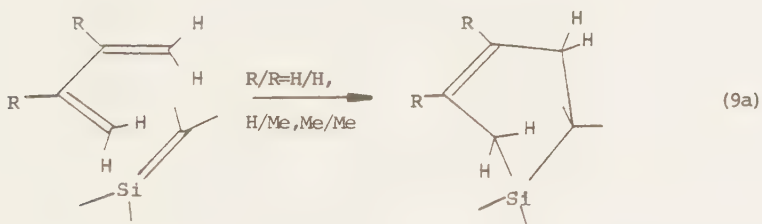
Wie bereits erwähnt, erfordert der synchrone Verlauf der [2+4]-Cycloadditionen das Vorliegen der Diene in einer cisoiden Anordnung. Bei tiefen Temperaturen sind die Diene meist transoid konformiert, wobei die 2-monomethylsubstituierten aus sterischen Gründen leichter in die cisoiden Konformation übergehen als Butadien oder die 2,3-dimethylsubstituierten Diene³⁷⁾. Cis-1-methylsubstituierte Diene liegen aus sterischen Gründen weitergehend als Butadien in der transoiden Konformation vor³⁸⁾. Die Raumerfüllung von trans-1-methylsubstituierten Dienen gleicht der von Butadien.



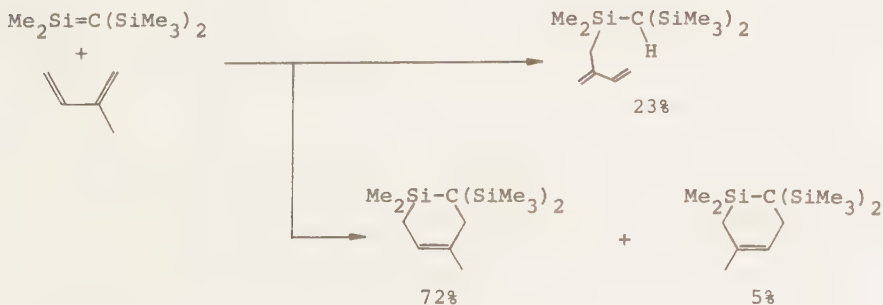
So beträgt etwa der Energieunterschied zwischen der cisoiden und transoiden Konformation von Butadien bzw. trans-1,3-Pentadien 11 und der von 2-Methylbutadien (Isopren) 9 kJ³⁹⁾. Bei steigender Temperatur nimmt allgemein der Anteil an cisoid-konformiertem Dien zu⁴⁰⁾.

Nachfolgend werden eingehende Untersuchungen der Reaktivität des Silaethens 1 mit organischen Dienen beschrieben, die zeigen sollten, ob sich 1 analog organischen Enen verhält.

1,3-Butadien, 2-Methyl-1,3-butadien (Isopren) und 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (DMB) (Vers. 49-51) reagieren mit thermisch aus 2a, b bei 100°C erzeugtem 1 in einer [2+4]-Cycloaddition gemäß folgender Gleichung:



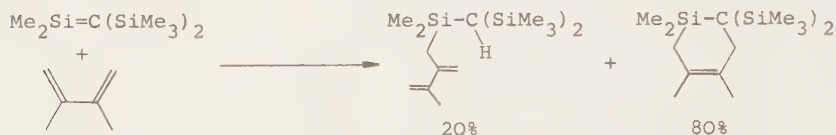
Dabei entstehen im Falle von Isopren (Vers. 50) neben einem En-Reaktionsprodukt (vgl. 2.2.1.) zwei isomere [2+4]-Cycloaddukte und zwar ein bezüglich Silicium 4-methyliertes in weit größerer Ausbeute als das 3-methylierte:



Die bevorzugte, auf eine hohe Substratspezifität von 1 deutende Bildung des 4-Methyl-1-silacyclohexens steht in guter Über-

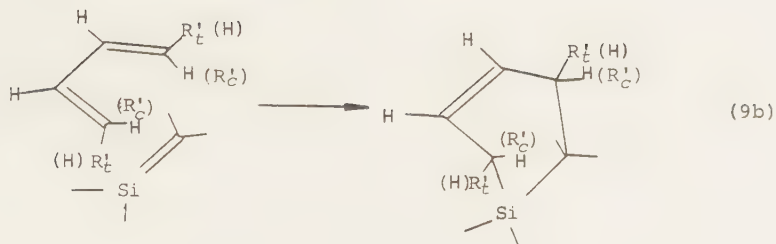
einstimmung mit Reaktionen von Alkenen mit Isopren und wird nach theoretischen Berechnungen der HOMO-Energien des Isoprens gefordert⁴¹⁾.

Im Falle der Umsetzung mit DMB entsteht ebenfalls ein En-Reaktionsprodukt neben einem [2+4]-Cycloaddukt und zwar in ähnlichen Ausbeuteverhältnissen, unabhängig davon, ob 1 aus 2a, b bei 100°C (Vers. 51) oder aus 1·NMe₃ bei Raumtemperatur (Vers. 82) erzeugt wird:



Konkurrenzversuche ergeben für die Reaktivität der beschriebenen Diene folgende Reihe (Vers. 58-65): DMB > Isopren > Butadien. Berücksichtigt man aber, daß es im Falle von DMB und Butadien zwei statistisch gleichwertige Übergangszustände gibt, man die experimentell gefundenen Reaktivitäten für diese Diene also halbieren muß und daß Isopren zu zwei Konstitutionsisomeren mit bezüglich Si 4- bzw. 3-ständiger Methylgruppe abreagiert (Reaktion mit 3-Methyl-1,3-butadien = bzw. mit 2-Methyl-1,3-butadien = , so ergibt sich folgendes Reaktivitätsbild (vgl. auch Fig. 5): Isopren > DMB > Butadien. Dies steht im Einklang mit der Vorstellung, daß in 2- bzw. 2- und 3-Stellung methyliertes Butadien nucleophiler als Butadien ist, wobei aber die cis-oide Konformation bei Butadien und DMB ungünstiger als beim Isopren ist.

Butadiene mit Methylgruppen in den 1- und 4-Positionen (Vers.52-57) reagieren mit dem Silaethen 1 (erzeugt aus 2a, b) langsamer als Butadiene mit Methylgruppen in den 2- und 3-Positionen (Vers.61). Die Reaktivität sinkt hierbei mit zunehmender Zahl derartiger Methylgruppen ("1,1,4,4-Tetramethylbutadien" bildet kein [2+4]-Cycloaddukt, sondern geht nur noch die En-Reaktion ein; vgl. 2.2.1.); Butadiene mit cis-angeordneten Methylgruppen setzen sich mit 1 langsamer als solche mit trans-angeordneten Methylgruppen um:



Dies veranschaulicht die Fig. 5, die die Ergebnisse der Konkurrenzexperimente (Vers. 58-65) wiedergibt:

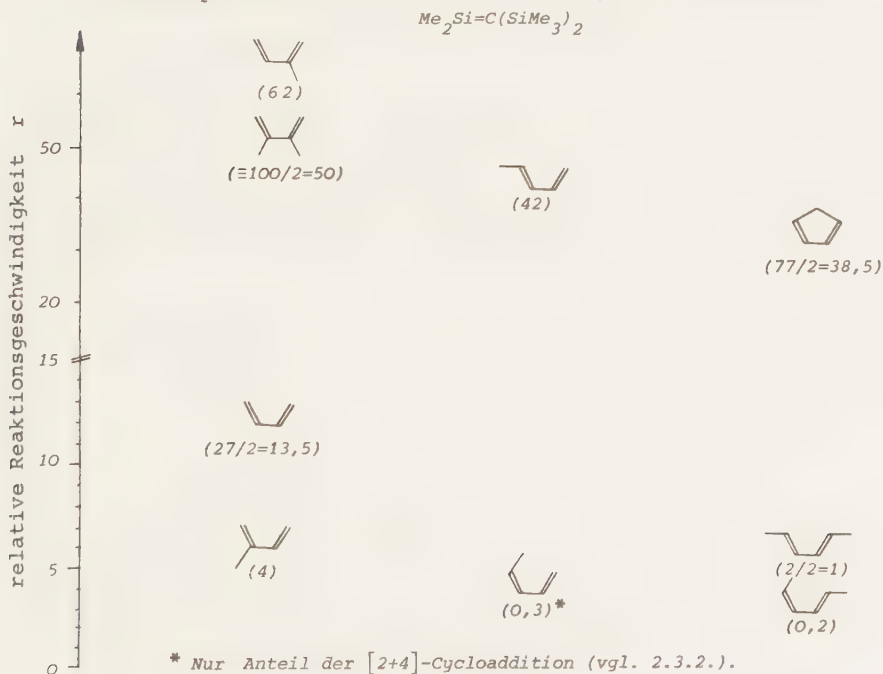
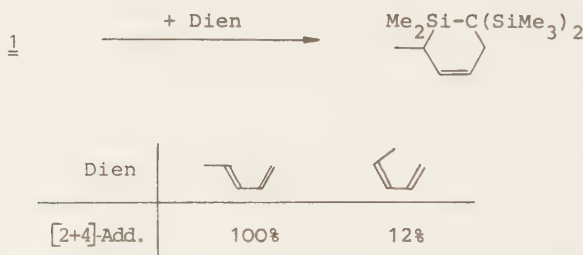


Fig. 5: Relative (bei nicht symmetrischen Dienen um den statistischen Faktor 2 gegenüber den experimentellen Befunden korrigierte) Reaktionsgeschwindigkeiten für die [2+4]-Cycloaddition von 1 (erzeugt aus 2a, b) mit Dienen.

Die Ergebnisse weisen auf einen synchronen Reaktionsablauf der [2+4]-Cycloaddition, da die Bildung des cisoiden Übergangszustandes offenbar stärker durch 1,4-Substituenten als durch 2,3-Substituenten erschwert wird und die Bildung cisoider Diene aus deren transoiden Isomeren bei cis-substituierten Dienen schwieriger erfolgt als bei trans-substituierten. Cyclopentadien reagiert langsamer als 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (DMB), da es ein 1,4-substituiertes Diensystem enthält, aber schneller als trans-1, trans-4-Dimethylbutadien, da es in der cisoiden Konformation fixiert ist^{Anm.}). Die durch erhöhte Nucleophilie beschleunigende Wirkung auf das Ablaufen der [2+4]-Cycloaddition wird durch einen Vergleich der Reaktivitäten von trans-1-Methylbutadien und Butadien deutlich: sie überkompensiert in diesem Falle die Reaktivitätsabnahme durch sterische Hinderung (Vers.52).

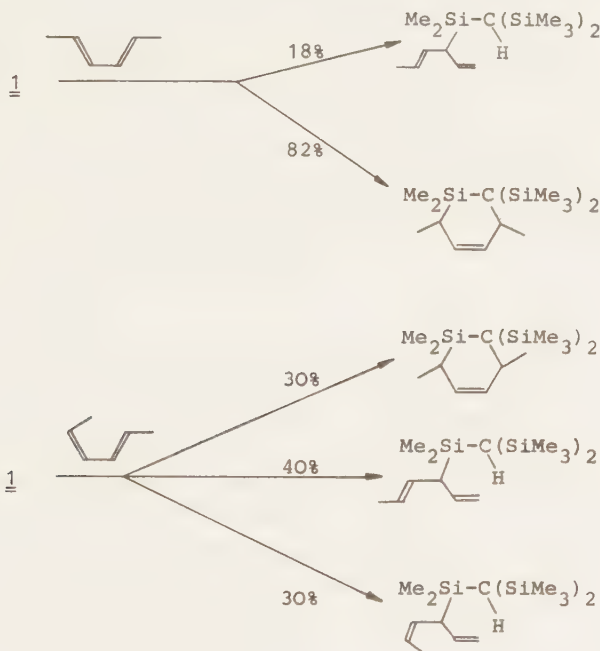
Die Umsetzung von 1 mit cis-1-Methylbutadien (Vers. 53) führt - neben einem En-Reaktionsprodukt (Kap. 2.2.1.) und einem [2+2]-Cycloaddukt (Kap. 2.3.2.) - zum gleichen (optisch inaktiven) [2+4]-Cycloaddukt wie die quantitativ verlaufende Umsetzung von trans-1-Methylbutadien, allerdings in viel kleineren Ausbeuten (Vers. 52):



In beiden Fällen entsteht neben dem bezüglich Silicium 2-methyl-substituierten [2+4]-Cycloaddukt kein (bzw. verschwindend wenig) 5-methylsubstituiertes [2+4]-Addukt.

Anm.: Mit der Spiroverbindung  konnte kein [2+4]-Cycloaddukt von 1 erhalten werden, da die senkrechte Stellung der beiden Ringsysteme zueinander die Bildung der Übergangsstufe sterisch stark behindert (Vers. 54b).

Einen guten Hinweis auf die Stereospezifität von 1 im Zuge der [2+4]-Cycloaddition geben die Umsetzungen mit den isomeren Dienen 2-trans-4-trans-Hexadien (Vers. 55) und 2-cis-4-trans-Hexadien (Vers. 56), bei denen neben [2+4]-Cycloaddukten auch En-Reaktionsprodukte entstehen (Kap. 2.2.1.)^{Anm.}:



Die beiden 2,5-Dimethyl-1-silacyclohexene konnten isomerenrein isoliert werden und weisen unterschiedliche ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren auf.

Anm.: Die Bildung eines [2+2]-Cycloadduktes aus 1 und cis-Pentadien (Kap. 2.3.2.) läßt es möglich erscheinen, daß auch bei der Reaktion von 1 mit cis-trans-Hexadien ein [2+2]-Cycloaddukt entsteht, das aber bisher noch nicht nachgewiesen werden konnte.

Die oben geschilderte Substratspezifität von 1 bei der [2+4]-Cycloaddition mit unsymmetrisch-substituierten Dienen wurde auch in Arbeiten über die [2+4]-Cycloaddition von Acrylsäuremethylester (als En) und 2-Methylbutadien (Isopren) bzw. trans-1-Pentadien (als Diene) in der organischen Chemie gefunden. So führt die Umsetzung von $\text{H}_2\text{C}=\text{C}^*\text{HCO}_2\text{Me}$ mit Isopren bei 20°C zu den beiden möglichen, bezüglich C^* 3- und 4-methylsubstituierten Cyclohexenen im Ausbeuteverhältnis von 1:5,4⁴²⁾ (vgl. Kap. 2.5.1. 1 + Isopren: bezüglich Si 3- und 4-methylsubstituierte 1-Silacyclohexene im Verhältnis 1:14,4). Die Umsetzung von Acrylsäuremethylester mit trans-1-Pentadien bei 20°C liefert die beiden möglichen, bezüglich C^* 2- bzw. 5-methylsubstituierten Cyclohexene im Verhältnis 18:1⁴²⁾, während bei der Umsetzung von 1 mit trans-1-Pentadien (Kap. 2.5.1.) nur das bezüglich Si 2-methylsubstituierte 1-Silacyclohexen nachgewiesen werden kann.

Auch bei den Reaktionsgeschwindigkeiten der [2+4]-Cycloadditionen von 1 mit z.B. Butadien, Isopren und DMB zeigen sich Parallelen zu Befunden in der organischen Chemie auf: So wurde bei den kinetischen Untersuchungen über die [2+4]-Cycloadditionsreaktionen von Maleinsäureanhydrid mit Butadien, Isopren und DMB bei 30°C ein Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten von 1:2,3:4,9 aufgefunden³⁷⁾, während sich bei den Reaktionen von 1 mit diesen Dienen ein Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten (nicht um einen statistischen Faktor korrigiert) von 1:2,4:3,7 für die [2+4]-Cycloadditionsreaktionen ergibt (vgl. Fig. 5).

Die Analogien zu [2+4]-Cycloadditionsreaktionen in der organischen Chemie, die Stereo- und Substratspezifität und der Befund, daß 1 (erzeugt aus 2a, b) mit Methylvinylether vergleichsweise leicht ein [2+2]-Cycloaddukt liefert, lassen den Schluß zu, daß $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ ein selektiv im Sinne von Gleichung (9) reagierendes elektrophiles En darstellt.

2.5.2. [2+4]-Cycloadditionen von 1 mit Hetero-Dienen

Die erwähnte Darstellung des Addukts 2b (S. 2) aus 1 und $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{CPh}_2$ gehört zu den [2+4]-Cycloadditionsreaktionen von 1 mit Hetero-Dienen ⁹⁾:



2.6. Vergleichende Untersuchungen zur Reaktivität von 1

Durch Konkurrenzversuche mit Paaren von Reaktanden für 1, erzeugt aus 2a, b, aus verschiedenen Reaktandengruppen (Insertions-, En-Reaktions-, [2+3]-Cycloadditions- und [2+4]-Cycloadditionspartnern; Vers. 66 - 70) konnten die aufgestellten Reaktivitätsreihen verschiedener Reaktanden aus der gleichen Gruppe miteinander in Bezug gesetzt werden. Berücksichtigt man statistische Faktoren, also etwa die Möglichkeit, daß Aceton zwei für eine En-Reaktion beanspruchbare, PhOH aber nur eine Möglichkeit für die Insertionsreaktion hat, so ergibt sich folgende Reaktivitätsreihe:

Reaktionspartner		PhNH_2	tBuN_3	PhOH		
rel. Reaktivität	427	235	224	214	3,7	2,3
		iPrNH_2 9876		iPrOH 10272	 1,0	 1,4 ²
				MeOH 20544	 0,02	 0,3

C. EXPERIMENTELLER TEIL

1. Arbeits-, Meß- und Analysenmethoden

1.1 Arbeitsmethoden

Die im Folgenden beschriebenen Versuche wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Luftsauerstoff unter Stickstoff als Schutzgas an einer Hochvakuumapparatur durchgeführt. Der käufliche, nachgereinigte Stickstoff wurde zur Entfernung von Restsauerstoff durch einen geheizten Kupferkatalysator geschickt und zur Trocknung durch Türme geleitet, die mit Kaliumhydroxid und Magnesiumperchlorat gefüllt waren. Die Hochvakuumapparatur bestand aus einem System von vier Fallen, dem eine Ölpumpe sowie eine Quecksilberdiffusionspumpe vorgeschaltet war.

Beim Arbeiten mit gasförmigen Stoffen wurden diese bei Raumtemperatur in einen, am HV evakuierten Kolben bekannten Volumens, der an einer Zwischenfalle angeschlossen war, eingelassen. An dem mit dieser Zwischenfalle verbundenen Quecksilbermanometer wurde der Druck und über die allgemeine Gasgleichung die Molmenge des Gases bestimmt, welches sodann, nach Verschließen des Kolbens und Evakuieren der Zwischenfalle, in das ebenfalls evakuierte, auf -196°C gekühlte Reaktionsgefäß umkondensiert wurde.

Kältebäder wurden durch Kühlung von Aceton oder Petrolether mit Trockeneis bzw. flüssigem Stickstoff bereitet. Die genannten Kühlmittel wurden auch mit einem Gerät des Typs Cryo-Cool CC-100 der Firma Neslab bis -90°C abgekühlt.

Versuche in Glasbombenrohren bzw. NMR-Röhrchen wurden folgendermaßen durchgeführt: Nach Einfüllen der Reaktanden und des Lösungsmittels wurde mit flüssigem Stickstoff eingefroren, am HV evakuiert, abgeschmolzen und auf die gewünschte Reaktionstemperatur gebracht. Die Bomben- bzw. NMR-Rohre wurden nach beendeter Reaktion an einer Arbeitsfalle unter Schutzgas geöffnet.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden extrem trocken und sauerstofffrei in Umlaufapparaturen gehalten. Diethylether, Tetrahydrofuran bzw. Pentan wurden über Benzophenon/Natrium bzw. Kalium-Natrium-Legierung rückflußgeköcht. Benzol wurde über Calciumhydrid getrocknet. Methanol wurde zur Absolutierung von Natrium-methylat abdestilliert und über Molekularsieb $3\text{\AA}$ aufbewahrt.

Diene, welche häufig eingesetzt wurden, waren über Molekularsieb 4Å getrocknet aufbewahrt.

1.2 Meßmethoden

Messungen wurden mit folgenden Geräten durchgeführt:

- Infrarot-Gitterspektrometer Perkin-Elmer 325,
- Kernresonanzspektrometer Varian A60A,
- Kernresonanzspektrometer Varian FT80A,
- Kernresonanzspektrometer Jeol FX90Q,
- Kernresonanzspektrometer Bruker WP200,
- Massenspektrometer Varian CH7,
- Präparativer Gaschromatograph Perkin-Elmer F21,
- Präparativer Hochdruckflüssigkeitschromatograph 830 HPLC Du Pont mit UV- und Brechungsindexdetektor,
- UV-Spektralphotometer Zeiss DMR 10.

Im Falle der ^1H -NMR-Spektren bedeutet ein positives Vorzeichen eine Tieffeldverschiebung in Bezug auf den internen Standard (i-TMS). Die chemischen Verschiebungen der Silylverbindungen in Diethylether sind - wie gefunden - häufig jenen in Pentan, Tetrahydrofuran und Tetrachlorkohlenstoff ähnlich und unterscheiden sich meist nur von denen in Benzol. Deshalb werden zur ^1H -NMR-spektroskopischen Charakterisierung der Substanzen häufig die Verschiebungen in Benzol und einem weiteren der oben angeführten Lösungsmittel angegeben^{Anm.)}. Kopplungen werden folgendermaßen wiedergegeben: s = Singulett, d = Dublett, m = Multiplett, J = Kopplungskonstante in Hz.

Die massenspektroskopischen Untersuchungen der meist luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen wurden in der Weise durchgeführt, daß dieselben entweder - bei relativ leichtflüchtigen Verbindungen - über einen Ganzglaseinlaß mit Young-Hahn in das Spektrometer eingegeben, oder - bei schwerflüchtigen Verbindungen - in einem Quarzglasröhrchen direkt vor die Ionenquelle gebracht wurden.

Anm.: Da die meisten Silylprotonenresonanzsignale im Bereich von 0 - 1 ppm liegen, werden mitunter Angaben über ^1H -NMR-Spektren mit dem Kommentar 'Silylbereich' versehen und beziehen sich dann nur auf diesen Spektralbereich, falls der Rest des Bereiches von 1 - 11 ppm wenig charakteristisch für die Zuordnung von Verbindungen ist.

Die beschriebenen Massenspektren geben die für den Zerfall wesentlichen Bruchstücke wieder. Bruchstücke, die bei trimethylsilylsubstituierten Verbindungen in der Regel immer auftreten, wie z.B. Me_2HSi^+ , MeH_2Si^+ usw., werden - es sei denn, sie stellen einen Basispeak dar - selten aufgeführt. Bei den Zerfallsspektren von chlor- bzw. bromhaltigen Verbindungen werden die Massenpeaks mit dem häufigsten Isotop (^{35}Cl bzw. ^{79}Br) angeführt.

1.3. Analysenmethoden

Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff wurden mikroanalytisch durch Verbrennung bestimmt. Molekülmassen wurden massenspektrometrisch ermittelt. Aus den Isotopenmustern der Molekülionen bzw. der Bruchstücke wurde die Anzahl der Halogenatome abgeleitet. Bei kleinen Ansätzen wurde die Ausbeute normalerweise durch Ausmessen der ^1H -NMR-Signalf Flächen bzw. durch Integration mittels des Kernresonanzspektrometers bestimmt.

2. Ausgangssubstanzen

2.1. Handelspräparate

Zur Verfügung standen: CBr_4 , Me_3SiCl , Me_2SiCl_2 , Me_3SnCl , CH_3OD , CD_3OD , CD_3I , Brombenzol, Dichlorphenylsilan, n-Butyllithium in Hexan, tert.-Butyllithium in Pentan, Phenyllithium in Ether/Benzol, Phenol, 2,6-Dichlorphenol, Thiophenol, Butadien, 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (DMB), 2-Methyl-1,3-butadien (Isopren), 2-Methylpropen (Isobuten), Propen, 2-cis-4-trans-Hexadien, 2-trans-4-trans-Hexadien, 2,5-Dimethyl-2,4-hexadien, Cyclopentadien (dimer), cis-1,3-Pentadien, trans-1,3-Pentadien, cis-2-Buten, trans-2-Buten, Pyridin, Trimethylamin, Dimethylamin, Triethylamin, Dimethylsulfat, Trifluormethylsulfonsäure-methylester, Methylvinylether.

2.2. Literaturpräparate

Nach Literaturvorschriften wurden dargestellt: Chlordimethylphenylsilan (Me_2PhSiCl)⁴³⁾, Dichlorphenylsilan (PhSiHCl_2)⁴⁴⁾, Bis(trimethylsilyl)dibrommethan $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CBr}_2]$ ⁴⁵⁾, Bromdimethylsilyl-bis(trimethylsilyl)brommethan ($\text{Me}_2\text{BrSi-CBr}(\text{SiMe}_3)_2$)⁴⁶⁾, N-Trimethylsilylbenzophenonimin ($\text{Me}_3\text{SiNCPh}_2$)⁴⁷⁾, Tris(trimethylsilyl)lithiummethan $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CLi}]$ ⁴⁵⁾, Phosphorsäurediphenylesterchlorid $[(\text{PhO})_2\text{POCl}]$ ⁵⁰⁾, Phosphorsäurediphenylester $[(\text{PhO})_2\text{POOH}]$ ⁵¹⁾, tert.-Butylazid⁵²⁾.

Eine Probe der Verbindung Spiro-[2.4]-hepta-1,4-dien stellte mir dankenswerterweise der Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. G.Szeimies zur Verfügung, für cis- bzw. trans-2-Buten danke ich Herrn Dr.H.W.Häring. Meine Kollegen Ch.K.Kim und P.Karampatses ersparten mir durch freundliche Überlassung von Me_3GeCl , $^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ ^{53,54)} und $^t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$ ²⁴⁾ deren aufwendige Darstellung.

2.3. Darstellung von 2,2-Bis(trideuteromethyl)-4,4-diphenyl-1,3,3-tris(trimethylsilyl)-1-aza-2-silacyclobutan

2.3.1. Darstellung von Bis(trideuteromethyl)phenylsilan ($(D_3C)_2SiHPh$)

Zu einer Mischung von 4,5 ml (5,45 g, 31,1 mmol) $PhHSiCl_2$ in 100 ml Et_2O werden bei Raumtemperatur unter Rühren 39,2 ml (62,2 mmol, 1,6 molar in Et_2O - verdünnt mit 25 ml Et_2O - einer D_3CMgI -Lösung innerhalb 1 h langsam getropft. Dabei bildet sich, etwas verzögert (nach ca. 10'), ein farbloser Niederschlag, der abgefrittet wird. Ein 1H -NMR-Spektrum (90 MHz) der Reaktionslösung zeigt folgende Signale (ppm, i-TMS, Et_2O):

chem. Verschiebung	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
4,422 (s, breit, SiH),			
7,500 (m, C_6H_5)	$(D_3C)_2SiHPh$	100	s. unten

Nach Abziehen des Lösungsmittels im ÖV wird bei 70°C/30 Torr Bis(trideuteromethyl)phenylsilan als farblose Flüssigkeit in einen Fifi destilliert. Ausbeute: 3,94 g (27,7 mmol, 89% d. Theorie).

Charakterisierung von Bis(trideuteromethyl)phenylsilan:

$(D_3C)_2SiHPh$ M_r : 142,3
 farblose Flüssigkeit
 Kp.: 70°C/30 Torr

1H -NMR-Spektrum (90 MHz, ppm, i-TMS):

Lösungsm.	chem. Verschiebung
Et_2O	4,423 (s, breit, SiH), 7,500 (m, C_6H_5);
$CDCl_3$	4,378 (s, breit, SiH), 7,600 (m, C_6H_5);

2H -NMR-Spektrum $\{^1H\}$ (i- $CDCl_3$) δ :

Lösungsm.	chem. Verschiebung
$CDCl_3$	-6,834 (s, 2 CD_3);

Ergebnis: D_3CMgI reagiert mit $PhHSiCl_2$ in Et_2O in quantitativer Ausbeute gemäß:



2.3.2. Darstellung von Bis(trideuteromethyl)chlorphenylsilan (D₃C)₂SiPhCl

Zu einer Mischung von 1,96 g (13,77 mmol) (D₃C)₂SiHPh und 50 ml CH₂Cl₂ werden bei Raumtemperatur 0,69 ml (13,77 mmol) ICl, gelöst in 10 ml CH₂Cl₂ unter Rühren zugetropft. Die Reaktionslösung färbt sich rotbraun (vermutlich I₂^{Anm.1)} und wird durch Zugabe von einigen Tröpfchen Quecksilber entfärbt (Bildung von HgI₂). Nach Abziehen des Lösungsmittels im ÖV wird bei 85°C bis 90°C/20 Torr Bis(trideuteromethyl)chlorphenylsilan als farblose hydrolyseempfindliche Flüssigkeit in einen Fifi destilliert. Ausbeute: 1,09 g (6,2 mmol, 45% d. Theorie).

Charakterisierung von Bis(trideuteromethyl)chlorphenylsilan:

(D₃C)₂SiPhCl M_r : 170,7
 farblose, hydrolyseempfindliche Flüssigkeit
 K_p : 87°C/20 Torr

¹H-NMR-Spektrum (90 MHz, ppm, i-TMS):

<u>Lösungsmittel</u>	<u>chem. Verschiebung</u>
CDCl ₃	3,730 (m, C ₆ H ₅);
CH ₂ Cl ₂	3,750 (m, C ₆ H ₅);

²H-NMR-Spektrum {¹H} (i-CDCl₃) δ:

<u>Lösungsmittel</u>	<u>chem. Verschiebung</u>
CDCl ₃	-6,443 (s, 2 CD ₃);

Ergebnis: Die Reaktion von Bis(trideuteromethyl)phenylsilan mit Iodchlorid in CH₂Cl₂ führt in mäßiger Ausbeute nach der Gleichung:



zum Bis(trideuteromethyl)chlorphenylsilan ^{Anm 2,3)}.

Anm.1: Das I₂ entsteht in geringen Mengen wohl durch Anwesenheit von Sauerstoff, der den entstehenden Iodwasserstoff zersetzt. ⁵⁵⁾

Anm.2: Die Chlorierung von (D₃C)₂SiHPh mit Cl₂ in CCl₄ führt zu der Verbindung (D₃C)₂SiCl₂.

Anm.3: Der Versuch, die analoge undeuterierte Verbindung PhMe₂SiCl über PhSiCl₃ durch Umsetzung mit zwei Moläquivalenten MeMgI herzustellen gelang nicht, da diese Reaktion nahezu ausschließlich zu Me₃SiPh führt, so daß der "Umweg" über (D₃C)₂SiHPh (vgl. 2.3.1.) zur Darstellung von (D₃C)₂SiClPh gewählt werden mußte.

2.3.3. Drsellung von Bis(trideuteromethyl)phenylsilyl-bis(trimethylsilyl)brommethan $\text{Ph}(\text{D}_3\text{C})_2\text{Si}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$

In einem Lösungsmittelgemisch von 40 ml Et_2O und 20 ml THF werden 1,85 g (5,81 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CBr}_2$ mit 3,63 ml (5,81 mmol) n-Butyllithium (1,6 molar in Hexan) in der Weise umgesetzt, daß man das n-BuLi unter Rühren zu der Lösung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CBr}_2$ (gekühlt auf -110°C) langsam (im Verlauf von 20') tropft. Anschließend tropft man zu dieser gelben Lösung noch eine Mischung aus 1.09 g (6.20 mmol, 7% Überschuß) $(\text{D}_3\text{C})_2\text{SiPhCl}$ und 5 ml Et_2O (rasch, ebenfalls unter Rühren bei -110°C). Nachdem das Reaktionsgemenge auf Raumtemperatur gekommen ist, zieht man im öv die Lösungsmittel und überschüssiges $(\text{D}_3\text{C})_2\text{SiPhCl}$ ab und destilliert bei $110^\circ\text{C}/\text{HV}$ Bis(trideuteromethyl)phenylsilyl-bis-(trimethylsilyl)brommethan als farblose, hochviskose Flüssigkeit in einen Fifi. Ausbeute: 1.13 g (3,0 mmol, 52% d. Theorie).

Charakterisierung von Bis(trideuteromethyl)phenylsilyl-bis-

$(\text{D}_3\text{C})_2\text{Si}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ (trimethylsilyl)brommethan:



M_r : 379,7

farblose, hochviskose Flüssigkeit

Kp.: $110^\circ\text{C}/\text{HV}$

^1H -NMR-Spektrum (90 MHz, ppm, i-TMS):

<u>Lösungsmittel</u>	<u>chem. Verschiebung</u>
CDCl_3	0,079 (s, 2 Me_3Si), 7,500 (m, C_6H_5);
Bz	0,120 (s, 2 Me_3Si), 7,600 (m, C_6H_5);
Et_2O	0,090 (s, 2 Me_3Si), 7,600 (m, C_6H_5);

^2H -NMR-Spektrum (^1H) ($i\text{-CDCl}_3$) δ :

<u>Lösungsmittel</u>	<u>chem. Verschiebung</u>
CDCl_3	-6.585 (s, 2 CD_3)

Ergebnis: Analog zur bereits bekannten¹⁾ Darstellungsmethode der undeuterten Verbindung läßt sich auch Bis(trideuteromethyl)phenylsilyl-bis(trimethylsilyl)brommethan nach der Gleichung:

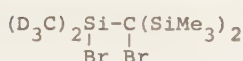


darstellen.

2.3.4. Darstellung von Bis(trideuteromethyl)bromsilyl-bis-(trimethylsilyl)brommethan $(D_3C)_2BrSi-CBr(SiMe_3)_2$

1,13 g (2,98 mmol) $(D_3C)_2PhSi-CBr(SiMe_3)_2$ und 0,15 ml (3,0 mmol) Brom werden unter Lichtausschluß drei Stunden lang am Rückfluß gehalten ⁴⁾. Nachdem überschüssiges Brom sowie im Zuge der Reaktion entstandenes Brombenzol bei 70°C/ÖV abgezogen wurde, wird aus dem Rückstand Bis(trideuteromethyl)-bromsilyl-bis(trimethylsilyl)brommethan bei 90°C/HV in ein auf -78°C gekühltes Glasrohr sublimiert. Ausbeute: 0,94 g (2,46 mmol, 82% d. Theorie).

Charakterisierung von Bis(trideuteromethyl)bromsilyl-bis-



(trimethylsilyl)brommethan:

M_r : 380,6 (MS: 380, ⁷⁹Br)

farblose, hydrolyseempfindliche Kristalle

Fp.: 152°C - 154°C

¹H-NMR-Spektren (90 MHz, ppm, i-TMS):

<u>Lösungsmittel</u>	<u>chem. Verschiebung</u>
CDCl ₃	0,310 (s, 2 Me ₃ Si);
Bz	0,287 (s, 2 Me ₃ Si);

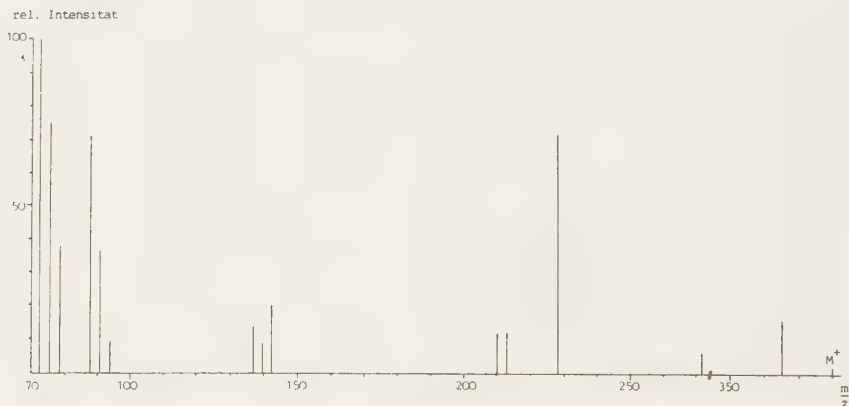
Massenspektrum 70 eV:

Isotopenmuster M⁺

$\frac{m}{z}$	rel. Intensitäten %	
	ber.:	gef.:
380	47,9	50
381	12,4	15
382	100,0	100
383	25,3	24
384	58,3	57
385	13,9	13
386	6,4	6

Zerfallsspektrum 70 eV

$\frac{m}{z}$	rel. Intensität %	wahrscheinl. Fragment	Muster
380	3	M^+	2 Br
365	16	$(M - Me)^+$	2 Br
271	6	$(M - Me - MeBr)^+$	1 Br
228	71	$(M - Me_3SiBr)^+$	1 Br
213	12	$(228 - Me)^+$	1 Br
210	12	$(228 - CD_3)^+$	1 Br
143	20	$((D_3C)_2SiBr)^+$	1 Br
140	9	$(228 - SiMe_4)^+$	1 Br
137	14	$(228 - (D_3C)SiMe_3)^+$	1 Br
91	37	$((D_3C)SiMe_3)^+$	
88	71	$(Me_4Si)^+$	
79	38	$(Me(D_3C)_2Si)^+$	
76	75	$(Me_2(D_3C)Si)^+$	
73	100	$(Me_3Si)^+$	



Isotopenbereinigtes Massenspektrum (70 eV) von $(D_3C)_2BrSi-C(SiMe_3)_2$
 (bezogen auf ^{79}Br)

Br

Ergebnis: Wie die analoge undeuterierte Verbindung ⁴⁾ läßt sich auch $(D_3C)_2PhSi-CBr(SiMe_3)_2$ in guten Ausbeuten nach der Gleichung:

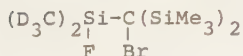


darstellen.

2.3.5. Darstellung von Bis(trideuteromethyl)fluorsilyl-bis-(trimethylsilyl)brommethan $(D_3C)_2FSi-CBr(SiMe_3)_2$

1,37 g (3,60 mmol) von $(D_3C)_2BrSi-CBr(SiMe_3)_2$, gelöst in 50 ml THF, werden unter Lichtausschluß zusammen mit 0,51 g (4,0 mmol, 11% Überschuß) AgF 70 Stunden lang unter Rühren am Rückfluß erhitzt. Danach läßt man auf Raumtemperatur kommen, zieht das Lösungsmittel am ÖV ab und ersetzt es durch 25 ml Pentan. Nach Abfritten des Silberbromides wird das Pe abgezogen und bei 90°C/HV Bis(trideuteromethyl)fluorsilyl-bis(trimethylsilyl)brommethan als farbloser, wachsartiger Feststoff in ein auf -78°C gekühltes Rohr sublimiert. Ausbeute: 0,78 g (2,41 mmol, 67% d. Theorie).

Charakterisierung von Bis(trideuteromethyl)fluorsilyl-bis-(trimethylsilyl)brommethan:



$\underline{M}_r$: 321,5 (MS: 320)

farbloser, wachsartiger und hydrolyseempfindlicher Feststoff

Fp.: 150°C

Kp.: 90°C/HV

¹H-NMR-Spektren (90 MHz, ppm, i-TMS):

<u>Lösungsmittel</u>	<u>chem. Verschiebung</u>
Et ₂ O	0,253 (d, 2 Me ₃ Si, J=0,5 Hz);
Bz	0,215 (d, 2 Me ₃ Si, J=0,4 Hz);

²H-NMR-Spektrum {¹H} (i-CDCl₃)δ:

<u>Lösungsmittel</u>	<u>chem. Verschiebung</u>
CDCl ₃	-7.339 (d, 2 CD ₃ , J=1,0 Hz);

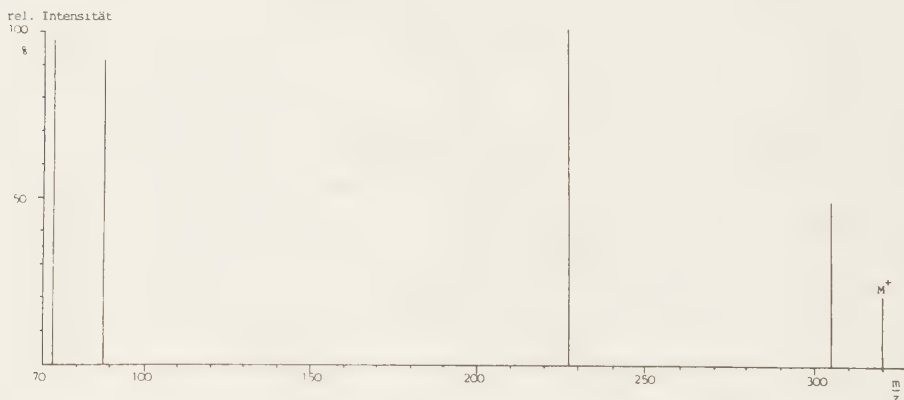
Massenspektrum 70 eV:

Isotopenmuster M^+

$\frac{m}{z}$	relative Intensitäten %	
	ber.:	gef.:
320	90,2	92
321	23,2	25
322	100,0	100
323	24,7	25
324	11,9	12

Zerfallsspektrum 70 eV (bezogen auf ^{79}Br)

$\frac{m}{z}$	rel. Intensität %	wahrscheinl. Fragment	Muster
320	20	M^+	1 Br
305	49	$(M - \text{Me})^+$	1 Br
228	100	$(M - \text{Me}_3\text{SiF})^+$	1 Br
88	91	$(\text{C}_4\text{H}_6\text{D}_3\text{Si})^+$	
73	97	$(\text{Me}_3\text{Si})^+$	



Isotopenbereinigtes Massenspektrum (70 eV, bezogen auf ^{79}Br)
von $(\text{D}_3\text{C})_2\text{FSi-CBr}(\text{SiMe}_3)_2$

Ergebnis: Nach gängiger Methode ⁴⁾ läßt sich die Verbindung
 $(\text{D}_3\text{C})_2\text{BrSi-CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit AgF gemäß der Gleichung

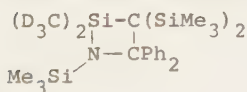


fluorieren, ohne daß Umlagerungsprodukte - etwa durch Methylgruppenwanderungen, welche ^2H (bzw. ^1H)-NMR-spektroskopisch bemerkbar wären - auftreten.

2.3.6. Darstellung von 2,2-Bis(trideuteromethyl)-4,4-diphenyl-1,3,3-tris(trimethylsilyl)-1-aza-2-silacyclobutan

Zu einer gerührten, auf -78°C gekühlten Lösung von 0,23 g (0,72 mmol) $(\text{D}_3\text{C})_2\text{FSi-CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ in 20 ml Et_2O wird eine Mischung aus 0,45 ml (0,72 mmol) n-Butyllithium (1,6 molar in Hexan) und 5 ml Et_2O getropft. Anschließend zieht man am HV alle flüchtigen Bestandteile der Reaktionsmischung ab, wobei man darauf achtet, daß die Temperatur nicht über -10°C ansteigt. Nach erneutem Abkühlen der Lösung auf -78°C und Zugabe von 15 ml Et_2O tropft man 0,25 ml (1,0 mmol, 30% Überschuß) $\text{Me}_3\text{SiN=CPh}_2$, gelöst in 5 ml Et_2O zu. Dabei färbt sich die klare Reaktionslösung intensiv gelb. Nach dem Auftauen auf Raumtemperatur beobachtet man einen farblosen Niederschlag in einer hellgelben Lösung. Man zieht das Lösungsmittel im ÖV ab, ersetzt es durch 15 ml Pentan, frittet vom Niederschlag ab, wäscht portionsweise solange mit Pentan nach, bis dieser farblos ist, entfernt das Pentan im ÖV, destilliert bei 60°C /HV überschüssiges, zähflüssiggelbes $\text{Me}_3\text{SiN=CPh}_2$ ab und erhitzt schließlich den so gewonnenen gelbbraunen festen Rückstand eine Stunde lang auf 80°C , wobei sich primär entstandenes [2+4]-Cycloaddukt aus $(\text{D}_3\text{C})_2\text{Si=C}(\text{SiMe}_3)_2$ und $\text{Me}_3\text{SiN=CPh}_2$ vollständig in das [2+2]-Cycloaddukt umwandelt³⁾. Das erhaltene 2,2-Bis(trideuteromethyl)-4,4-diphenyl-1,3,3-tris(trimethylsilyl)-1-aza-2-silacyclobutan wird aus ca. 7 ml Pe umkristallisiert. Ausbeute: 0,19 g (0,39 mmol, 54% d. Theorie).

Charakterisierung von 2,2-Bis(trideuteromethyl)-4,4-diphenyl-1,3,3-tris(trimethylsilyl)-1-aza-2-silacyclobutan:



M_r : 475,9
farblose Kristalle

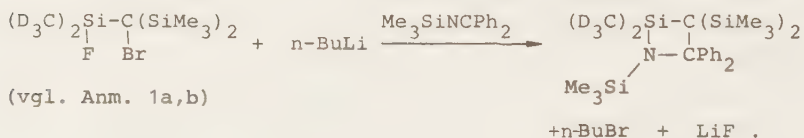
¹H-NMR-Spektren (90 MHz, ppm, i-TMS):

<u>Lösungsmittel</u>	<u>chem. Verschiebung</u>
Et_2O	-0,125 (s, 2 Me_3Si), -0,013 (s, Me_3SiN), 7,400 (m, 2 C_6H_5);
Bz	0,00(s, 2 Me_3Si), 0,070 (s, Me_3SiN), verd.

^2H -NMR-Spektrum $\{^1\text{H}\}$ ($i\text{-CDCl}_3$) δ :

Lösungsmittel	chem. Verschiebung
CDCl_3	-6,638 (s, $(\text{D}_3\text{C})_2\text{Si}$);

Ergebnis: Weniger umständlich als bisher über die $\text{LiOPO}(\text{OPh})_2$ -Eliminierung aus $\text{Me}_2[(\text{PhO})_2\text{OPO}]\text{Si-CLi}(\text{SiMe}_3)_2^{1)}$ läßt sich aus $\text{Me}_2\text{FSi-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ über die LiF -Eliminierung bei relativ hohen Temperaturen (ca. $+10^\circ\text{C}$, Lit. 4) das Silaethen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ erzeugen und - wie eigene Vorversuche (2.4.3.) zeigen - mit $\text{N-Trimethylsilylbenzophenonimin}$ ($\text{Me}_3\text{SiN}=\text{CPh}_2$) in einer $[2+4]$ - und $[2+2]$ -Cycloaddition mit guter Ausbeute zur Reaktion bringen:



2.4. Darstellung von 2,2-Dimethyl-4,4-diphenyl-1,3,3-tris-(trimethylsilyl)-1-aza-2-silacyclobutan

2.4.1. Darstellung von Bis(trimethylsilyl)dibrommethan $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CBr}_2$

In einem 2l-Dreihalskolben werden 162,0 g (0,5 mol) CBr_4 und 155 ml (1,2 mol, 20% Überschuß) Me_3SiCl - gelöst in einem Gemisch aus 700 ml Et_2O und 350 ml THF - vorgelegt und unter Rühren (KPG-Rührer) auf -78°C gekühlt. Zu dieser Lösung tropft man langsam (ca. 10 Stunden) 625 ml (1,0 mol, 1,6 molar in Hexan) n -Butyllithiumlösung, wobei auf kräftiges Rühren und Einhalten der -78°C -Kühlung zu achten ist. Nach Auftauen auf Raumtemperatur dekantiert man die hellgelbe Reaktionslösung vom farblosen Niederschlag (LiCl) ab, wäscht mit 3mal 50 ml Et_2O nach und zieht am Ölpumpenvakuum alles bei Raumtemperatur

Anm. 1a: Die Umwandlung von $[2+4]$ -Cycloaddukt in das $[2+2]$ -Cycloaddukt kann sowohl thermisch, als auch photochemisch erfolgen $^3)$.

Anm. 1b: Aus oben angegebenen ^1H -bzw. ^2H -NMR-Spektren ist ersichtlich, daß bei dieser Reaktionsführung keine Methylgruppenwanderung am Si-C -Gerüst stattfindet (vgl. Vers. 2,4,6).

Flüchtige ab. Eine fraktionierende Fifiedestillation des Rückstandes bei 80°C/ÖV liefert 153,5 g (460 mmol, 92% d. Theorie) von hochviskosem Bis(trimethylsilyl)dibrommethan.

Charakterisierung von Bis(trimethylsilyl)dibrommethan durch $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CBr}_2$ Vergleich mit authentischer Probe ⁸⁾.

¹H-NMR-Spektrum (90 MHz, Et₂O, i-TMS): = 0,293 (s, 2 Me₃Si).

Ergebnis: In Optimierung der bisher bekannten Synthese ⁸⁾ läßt sich $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CBr}_2$ durch oben beschriebenes Verfahren in hoher Ausbeute nach der Gleichung:

$\text{CBr}_4 + 2 \text{ Me}_3\text{SiCl} + 2 \text{ n-BuLi} \longrightarrow (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CBr}_2 + 2 \text{ LiCl} + 2 \text{ n-BuBr}$
herstellen.

2.4.2. Darstellung von Dimethylfluorsilyl-bis(trimethylsilyl)-brommethan $\text{Me}_2\text{FSi-CBr}(\text{SiMe}_3)_2$

Ein Gemisch aus 27,8 g (73,9 mmol) $\text{Me}_2\text{BrSi-CBr}(\text{SiMe}_3)_2$, 8,6 g (83,5 mmol, 13% Überschuß) ZnF_2 (wasserfrei) und 50 ml Et₂O^{Anm.}) wird im Ölbad 8 Stunden lang auf 170°C (ca. 20°C über dem Fp. von $\text{Me}_2\text{BrSi-CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ ¹⁾) erhitzt und dabei gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur ergibt eine fraktionierende Fifiedestillation der schwarzgrauen Masse bei 65°C/ÖV 20,0g (63,5 mmol, 86% d. Theorie) Dimethylfluorsilyl-bis(trimethylsilyl)brommethan als wachsartig erstarrenden Festkörper.

Charakterisierung von Dimethylfluorsilyl-bis(trimethylsilyl)-brommethan durch Vergleich mit authentischer Probe ⁴⁾.

$\text{Me}_2\text{Si}-\underset{\text{F}}{\underset{\text{Br}}{\text{C}}}(\text{SiMe}_3)_2$

¹H-NMR-Spektrum (90 MHz, Et₂O, i-TMS): = 0,262 (d, 2 Me₃Si, J=1,0 Hz), 0,427 (d, Me₂Si, J=7,6 Hz).

Anm.: Der Ether dient anfänglich der besseren Durchmischung des Reaktionsgemenges und wird im Zuge des Aufheizens abkondensiert.

Ergebnis: Die oben beschriebene Umsetzung:

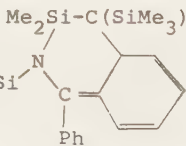
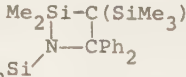


stellt eine Optimierung der bisher bekannten Silbersalz-
methode ⁴⁾ sowohl hinsichtlich der Kosten, als auch hinsicht-
lich der Ausbeute (48% gegenüber 86%) dar.

2.4.3. Darstellung von 2,2-Dimethyl-4,4-diphenyl-1,3,3-tris-
(trimethylsilyl)-1-aza-2-silacyclobutan aus Me₃SiCNPh₂,
Me₂FSi-CBr(SiMe₃)₂ und n-Butyllithium

Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 10,0 g (31,7 mmol)
Me₂FSi-CBr(SiMe₃)₂ in 300 ml Et₂O werden unter Rühren 20 ml
(32,0 mmol, 1,6 molar in Hexan) n-BuLi-Lösung im Verlauf
von einer Stunde langsam zugetropft. Danach zieht man am HV
alles Flüchtige bei bis -10°C ansteigender Temperatur ab.
Nach Bestickstoffen und erneutem Abkühlen auf -78°C tropft
man 9 ml (34 mmol, geringer Überschuß) Me₃SiCNPh₂, gelöst
in 100 ml Et₂O, unter Rühren während ca. 15 Minuten zu, läßt
auf Raumtemperatur kommen und entnimmt der intensiv gelben
Lösung eine ¹H-NMR-Probe.

¹H-NMR-Spektrum (90 MHz, ppm, Et₂O, i-TMS, Silylbereich): ^{Anm.)}

chem. Verschiebung	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
-0,033 (s, Me ₃ SiN);	Me ₃ SiCNPh ₂	Überschuß	Lit. 47
0,108 (s, Me ₃ SiN),		60	Lit. 9
-0,102 (s, Me ₃ Si),			
0,356 (s, Me ₃ Si),			
0,438 (s, MeSi),			
0,618 (s, MeSi);			
-0,120 (s, 2 Me ₃ Si),		40	Lit. 9
-0,012 (s, Me ₃ SiN),			
0,647 (s, Me ₂ Si);			

Die Umlagerung des [2+4]-Cycloadduktes 2,3,4,4a-Tetrahydro-
3,3-dimethyl-1-phenyl-2,4,4-tris(trimethylsilyl)-2-aza-3-sila-

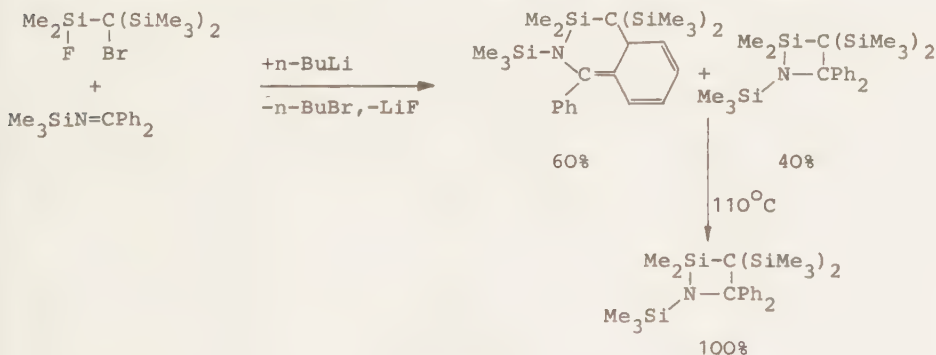
Anm.: Die Zuordnung der ¹H-NMR-Signale ist anders vorgenom-
men, als in Lit. 9 angegeben.

naphthalin in das $[2+2]$ -Cycloaddukt erfolgt nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile der Reaktionslösung am Hochvakuum durch 1,5-stündiges Erhitzen des Rückstandes auf 110°C ³⁾. Nach Zugabe von 150 ml Pentan und Abfristen der noch schwachgelben Lösung vom farblosen Niederschlag (LiF) erhält man durch Einengen auf ca. 100 ml und Umkristallisieren (-78°C) 11,7 g (25,0 mmol, 78% d. Theorie) von farblos-kristallinem 2,2-Dimethyl-4,4-diphenyl-1,3,3-tris(trimethylsilyl)-1-aza-2-silacyclobutan.

Charakterisierung von 2,2-Dimethyl-4,4-diphenyl-1,3,3-tris(trimethylsilyl)-1-aza-2-silacyclobutan durch Vergleich mit authentischer¹⁾ Probe.

¹H-NMR-Spektrum (90 MHz, Et_2O , i-TMS): $\delta = -0,120$ (s, 2 Me_3Si), $-0,012$ (s, Me_3SiN), $0,647$ (s, Me_2Si).

Ergebnis: Die in guter Ausbeute verlaufende Darstellung des $[2+2]$ -Cycloadduktes aus $\text{Me}_3\text{SiNCPh}_2$ und $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ gemäß:

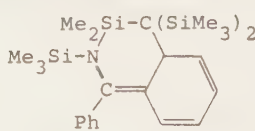
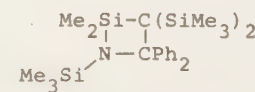


kann auch über die Verbindung $\text{Me}_2\text{FSi}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ erfolgen, was eine Verbesserung der bisherigen Synthese (vgl. Lit.1) aus $\text{Me}_2(\text{Ph}_2\text{PO}_4)\text{Si}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ als $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ - Quelle darstellt, da oben geschilderter Weg mehrere Reaktionsstufen erspart.

2.5. Darstellung von 1,1-Dimethyl-2,2-bis(trimethylsilyl)-1-silaethen-trimethylaminat $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$

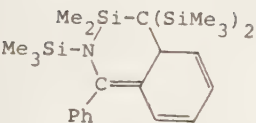
2.5.1. Photolyse des Adduktes aus 1,1-Dimethyl-2,2-bis(trimethylsilyl)-1-silaethen ($\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$) und N-Trimethylsilylbenzophenonimin ($\text{Me}_3\text{SiN}=\text{CPh}_2$) in flüssigem Trimethylamin (NMe_3) bei -90°C

In einem auf -90°C gekühlten Quarzfinger werden 0,032 g (68 μmol) einer Mischung aus 70% (0,024 g, 48 μmol) 2,3,4,4a-Tetrahydro-3,3-dimethyl-1-phenyl-2,4,4-tris(trimethylsilyl)-2-aza-3-silanaphthalin (gelbes [2+4]-Cycloaddukt) und 30% (0,008 g, 20 μmol) 2,2-Dimethyl-4,4-diphenyl-1,3,3-tris(trimethylsilyl)-1-aza-2-silacyclobutan (farbloses [2+2]-Cycloaddukt, vgl. 2.4.3.) vorgelegt. Dazu kondensiert man im Vakuum bei -198°C ca. 1 g (durch zweimaliges Umkondensieren bei -78°C gereinigtes) NMe_3 (Lösungsmittel), bestickstofft den Quarzfinger und bestrahlt bei -90°C 4 Stunden lang mit einer Hg-Dampfampe. Dabei ist eine Farbveränderung der gelben Reaktionslösung nach Farblos zu beobachten. Man läßt die Probe auf Raumtemperatur kommen und kondensiert dabei das Lösungsmittel ab (bis 100 Torr). Ein ^1H -NMR-Spektrum der in Benzol aufgenommenen Lösung zeigt folgende Signallagen (90 MHz, ppm, Bz, TMS, Silylbereich):

chem. Verschiebung	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
-0,078 (s, Me_3Si), 0,247 (s, Me_3SiN), 0,348 (s, Me_3Si), 0,473 (s, Me_2Si), 0,565 (s, Me_2Si);		4	Vers. 2.4.3.
0,008 (s, 2 Me_3Si), 0,063 (s, Me_3Si), 0,625 (s, Me_2Si);		96	Vers. 2.4.3.

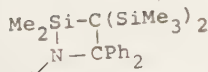
Ergebnis: Das [2+4]-Cycloaddukt aus $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ und $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{CPh}_2$ wird photochemisch in NMe_3 als Lösungsmittel nahezu quantitativ in das farblose [2+2]-Cycloaddukt umgewandelt, ohne daß ein NMe_3 -Addukt an $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ bei Raumtemperatur beobachtet wird ^{Anm.}.

Anm.: Dies steht im Einklang mit Vers. 81, wonach aus dem NMe_3 -Addukt von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ mit $\text{Me}_3\text{SiNCPH}_2$ das [2+2]- und [2+4]-Cycloaddukt entsteht.

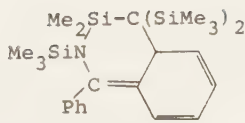
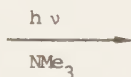


70%

+

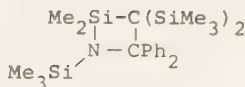


30%



4%

+



96%

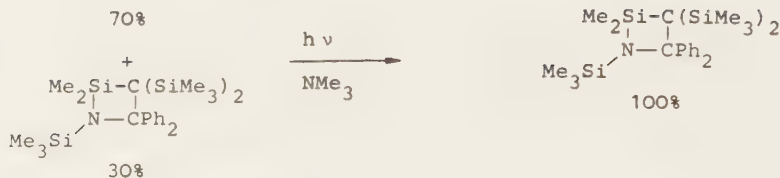
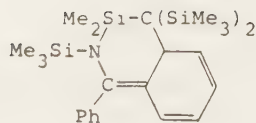
2.5.2. Photolyse des Adduktes aus 1,1-Dimethyl-2,2-bis(trimethylsilyl)-1-silaethen ($\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$) und N-Tri-methylsilylbenzophenonimin ($\text{Me}_3\text{SiN}=\text{CPh}_2$) in flüssigem Trimethylamin (NMe_3) und anschließender Methanolyse bei -90°C

In einem Quarzfinger werden 0,045 g (96 μmol) des Gemisches aus 70% [2+4]-Cycloaddukt und 30% [2+2]-Cycloaddukt (vgl. 2.5.1.) von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ und $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{CPh}_2$ - gelöst in ca. 1 g NMe_3 - auf in 2.5.1. beschriebener Weise 6 Stunden lang bei -90°C photolysiert. Danach werden unter Rühren bei -90°C 0,5 ml MeOH zu der farblosen Lösung gegeben. Nach Abkondensieren der flüchtigen Bestandteile wird in Benzol aufgenommen und ein ^1H -NMR-Spektrum angefertigt. Es zeigt folgende Signale (90 MHz, ppm, Bz, TMS, Silylbereich):

chem. Verschiebung	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
-0,008 (s, 2 Me_3Si),		100	Vers. 2.4.3.
0,063 (s, Me_3SiN),			
0,625 (s, Me_2Si);			

Ergebnis: Bei der Photolyse des gelben [2+4]-Cycloadduktes aus $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ und $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{CPh}_2$ in NMe_3 bei -90°C und anschließender Methanolyse zeigt ein ^1H -NMR-Spektrum bei Raumtemperatur keine Hinweise auf ein NMe_3 -Addukt an $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ als reaktive intermediär gebildete Spezies. Vielmehr tritt quantitative^{Anm.)} Umlagerung in die thermodynamisch günstigere Verbindung ein.

Anm.: Daß die Umlagerung hier quantitativ verläuft, hat seinen Grund in der längeren Bestrahlungsdauer (vgl. 2.5.1.).



2.5.3. Darstellung von 1,1-Dimethyl-2,2-bis(trimethylsilyl)-1-silaethen-trimethylaminat ($\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$) durch Umsetzung von $\text{Me}_2\text{BrSiCBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit n-Butyllithium und NMe_3 bei -100°C

In einem 100 ml Rundkolben - mit Rührfisch und Tropftrichter - werden 0,877 g (2,33 mmol) $\text{Me}_2\text{BrSi}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ (Darstellung Lit. 4) in 40 ml Et_2O vorgelegt. Man kühlt auf -110°C und tropft im Verlauf von 15 Minuten 1,4 ml (2,33 mmol, 1,6 molar in Hexan) n-BuLi-Lösung zu, läßt die gelbe Reaktionslösung 45 Minuten bei -90°C , friert in flüssigem Stickstoff ein, evakuiert und kondensiert 0,28 g (4,66 mmol, doppelte Menge) NMe_3 auf. Nach Bestickstoffen und Auftauen der Lösung bis -78°C (welche nun farblos ist und einen farblosen Niederschlag enthält) entnimmt man eine Probe für eine Tieftemperatur- ^1H -NMR-Messung (-80°C). Das Spektrum zeigt folgende Signale (90 MHz, ppm, Et_2O , TMS, -80°C):

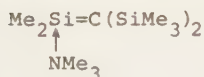
chem. Verschiebung	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
0,068 (s, 2 Me_3Si),	$\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ ↑ NMe_3	100	s. unten
0,417 (s, Me_2Si),			
2,717 (s, Me_3N);	NMe_3		
2,305 (s, Me_3N);	NMe_3	Überschuß	Vgl. m. auth. Probe

Man läßt die Reaktionslösung auf Raumtemperatur kommen, zieht am ÖV alles Flüchtige ab, setzt 25 ml Et_2O zu und fertigt unmittelbar danach ein weiteres ^1H -NMR-Spektrum an, welches folgende Signallagen (90 MHz, ppm, Et_2O , TMS, Raumtemp.) zeigt:

chem. Verschiebung	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
0,027 (s, 2 Me_3Si),	$\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ ↑ NMe_3	100	s. unten
0,357 (s, Me_2Si),			
2,518 (s, Me_3N);	NMe_3		

Nach Vereinigung der NMR-Rohrinhalte mit der Reaktionslösung wird am ÖV erneut alles Flüchtige abgezogen und durch 20 ml Pentan ersetzt. Man frittet an der Gabel vom farblosen Niederschlag ab, wäscht 2mal mit je 5 ml Pentan nach, trocknet und wiegt den Niederschlag (0,19 g, 2,2 mmol, 94% d. Theorie) - LiBr, nachgewiesen durch ^7Li -NMR ($\delta = 1,25$ gegen LiCl) und Vergleich mit authentischer Probe in D_2O - und isoliert nach Abziehen des Pentans und Trocknen im HV (Raumtemperatur) 0,61 g (2,2 mmol, 94% d. Theorie 1,1-Dimethyl-2,2-bis(trimethylsilyl)-1-silaethen-Trimethylaminat als wachsartigen Festkörper.

Charakterisierung von 1,1-Dimethyl-2,2-bis(trimethylsilyl)-1-silaethen-Trimethylaminat:



farbloser Festkörper

Fp.: 50°C - 55°C (unter Zersetzung)

$\underline{M}_r$: 275,6 (MS: 216 ($\text{M} - \text{NMe}_3$) $^+$)

hydrolyse- und sauerstoffempfindlich

^1H -NMR-Spektren (90 MHz, ppm, TMS):

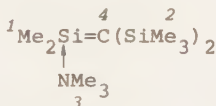
Lösungsmittel	chem. Verschiebung
Et $_2\text{O}$	0,027 (s, 2Me $_3$ Si), 0,357 (s, Me $_2$ Si), 2,518 (s, Me $_3$ N);
THF	0,010 (s, 2Me $_3$ Si), 0,366 (s, Me $_2$ Si), 2,326 (s, Me $_3$ N);
Pe	0,049 (s, 2Me $_3$ Si), 0,370 (s, Me $_2$ Si), 2,300 (s, Me $_3$ N);

^{13}C -NMR-Spektrum $\{^1\text{H}\}$ (Lsm.: $(\text{C}_2\text{D}_5)_2\text{O}$, e-TMS) δ :

Zuordnung

1: 3,057; 2: 7,902;

3: 48,263; 4: 56,451;



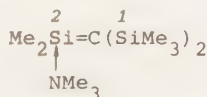
Neben ansonsten normalen Lagen für SiMe- bzw. NMe $_2$ -C-Atomen, fällt die Tieffeldlage für den sp 2 -C auf (vgl. Lit.6).

^{29}Si -NMR-Spektrum $\{^1\text{H}\}$ (Lsm.: $(\text{C}_2\text{D}_5)_2\text{O}$, e-TMS) δ :

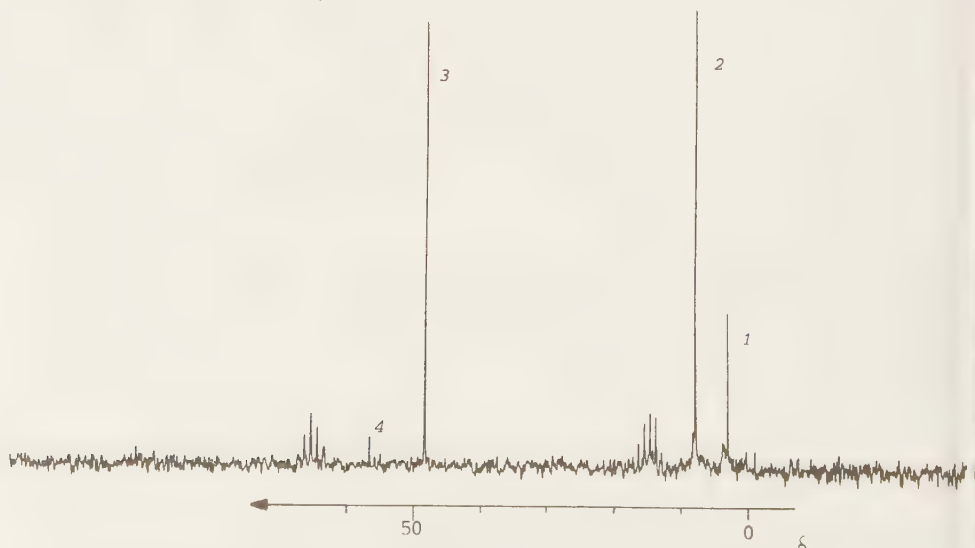
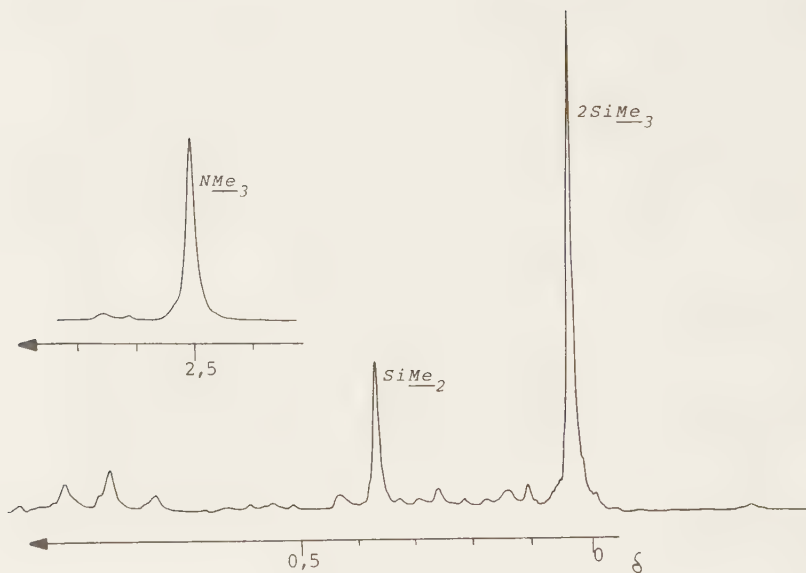
Zuordnung

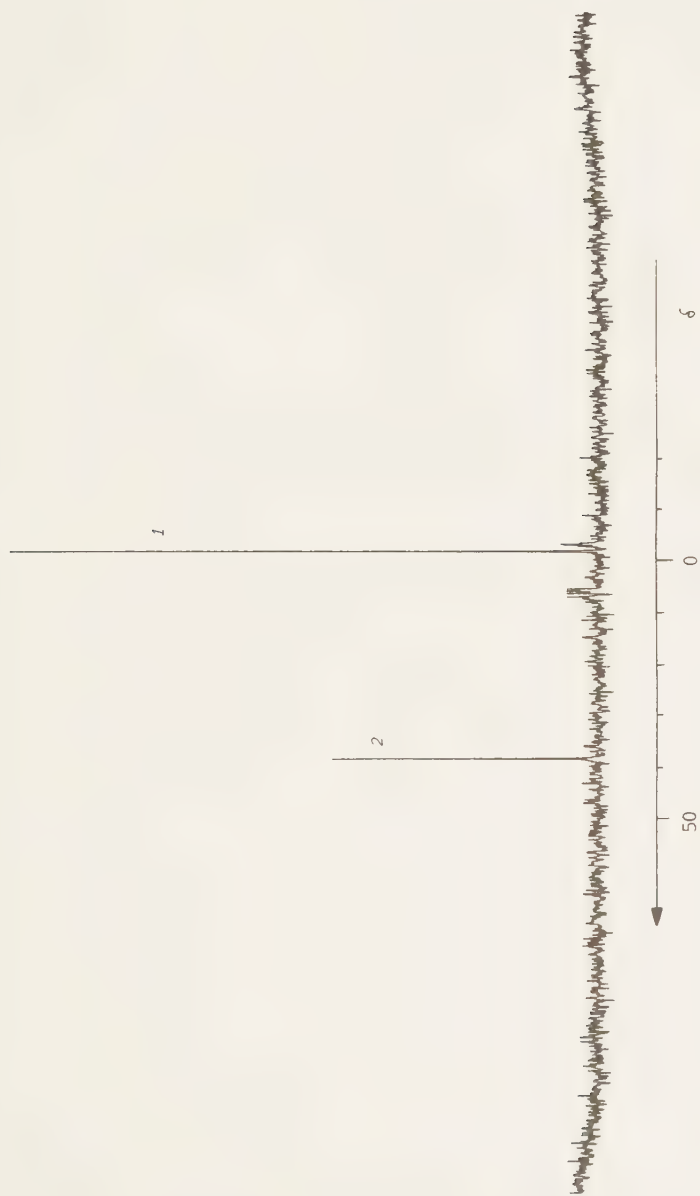
1: -2,810;

2: 36,881;



Auch im ^{29}Si -Spektrum ist die Tieffeldlage des Si-Atoms 2, verglichen mit normalen ^{29}Si -shifts, bemerkenswert.





^{29}Si -NMR-Spektrum von $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ (^1H) Lsm. $(\text{C}_2\text{D}_5)_2\text{O}$

Massenspektrum 70 eV (40°C)

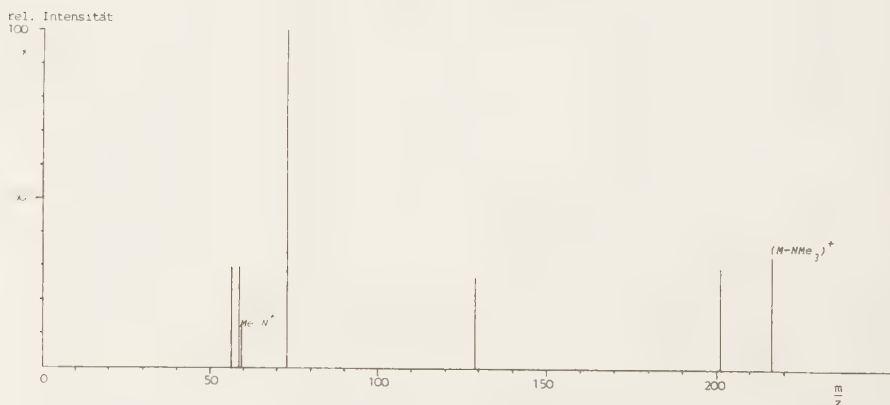
$\frac{m}{z}$	rel. Intensität %	wahrscheinl. Fragment
435	9	(M-15) ⁺ von (Me ₃ Si) ₂ HCSiMe ₂ 2 ^{0*} Anm.)
217	83	(Me ₂ SiCH(SiMe ₃) ₂) ⁺ *
216	33	(Me ₂ SiC(SiMe ₃) ₂) ⁺
201	31	(Me ₂ SiC(SiMe ₂)(SiMe ₃)) ⁺
129	27	(Me ₂ SiCHSiMe ₂) ⁺ *
73	100	(Me ₃ Si) ⁺
59	13	(NMe ₃) ⁺
58	30	(H ₂ CNMe ₂) ⁺
56	30	(H ₂ CSiH ₂) ⁺

metastabiler Peak:

m* gef.	m* ber.	mögl. Zerfallsschritt	elim. Neutralteilchen
187,0	187,04	216 ⁺ - 15 → 201 ⁺	Me

Änderung der Massenspektren mit der Temperatur:

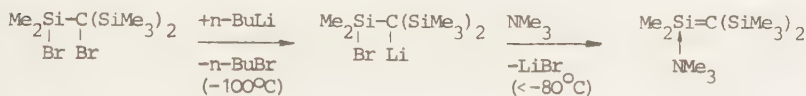
$\frac{m}{z}$	216	217	216	217	216	217	216	217
Temp. °C	40		60		80		40 (nach 80)	
rel.Intens.								
(Σ=100%)	4	96	30	70	37	63	30	70



Massenspektrum 70 eV (40°C) von Me₃N·Me₂Si=C(SiMe₃)₂

Anm.: Die mit * gekennzeichneten Fragmente gehören wahrscheinlich zu dem Reaktionsprodukt von Me₂Si=C(SiMe₃)₂ mit H₂O in der Meßapparatur und sind im Strichspektrum nicht berücksichtigt.

Ergebnis: Bei der Umsetzung von $\text{Me}_2\text{BrSi-CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit $n\text{-BuLi}$ bei -100°C in Et_2O entsteht zunächst quantitativ $\text{Me}_2\text{BrSiLi}(\text{SiMe}_3)_2$ (vgl. Lit. 4), aus welchem - schneller als der "Normalthermolyse" entsprechend (Halbwertszeit bei -78°C 75 Minuten in Et_2O - Lit. 4) - durch Zugabe von NMe_3 LiBr, unter Bildung von $\text{Me}_3\text{N-Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$, bereits bei tiefer Temperatur (vgl. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei -80°C nach 5 Minuten) abgespalten wird.



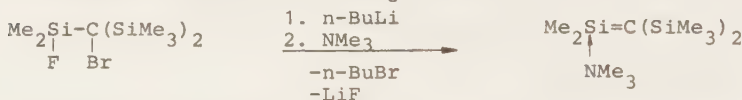
2.5.4. Darstellung von 1,1-Dimethyl-2,2-bis(trimethylsilyl)-1-silaethen-Trimethylaminat ($\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$) durch Umsetzung von $\text{Me}_2\text{FSi-CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit $n\text{-Butyllithium}$ und NMe_3 bei -78°C

In einem 100 ml Rundkolben - mit Rührfisch und Tropftrichter - werden 0,37 g (1,17 mmol) $\text{Me}_2\text{FSi-CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ (Darstellung vgl. 2.4.2.) - gelöst in 30 ml Et_2O - bei -78°C mit 0,73 ml (1,17 mmol, 1,6 molar in Hexan) $n\text{-BuLi}$ -Lösung im Verlauf von 15 Minuten versetzt. Während man die Reaktionslösung im Kühlbad langsam bis -10°C auftauen läßt, zieht man im HV alles Flüchtige ab, kühlt erneut auf -78°C , gibt 30 ml Et_2O zu und kondensiert auf die in flüssigem Stickstoff eingefrorene Reaktionsmischung 0,14 g (2,34 mmol, doppelte Menge) Me_3N . Man bestickstofft, läßt auf Raumtemperatur kommen und entnimmt eine $^1\text{H-NMR}$ -Probe, welche folgende Signale (90 MHz, ppm, Et_2O TMS) zeigt:

chem. Verschiebung	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
0,028 (s, 2 Me_3Si),	$\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$	85	Vers. 2.5.3.
0,366 (s, Me_2Si),	$\uparrow$ NMe_3		
2,545 (s, Me_3N);			
0,155 (d, 2 Me_3Si , $J=0,6\text{Hz}$)	$\text{Me}_2\text{Si}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$	15 ^{Anm.})	Lit. 4
0,297 (d, Me_2Si , $J=7,5\text{Hz}$)	F nBu		

Anm.: Entsteht vermutlich durch Reaktion von $\text{Me}_2\text{FSi-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ mit nicht vollständig im HV bei -10°C abgezogenen $n\text{-BuBr}$.

Ergebnis: Ausgehend von $\text{Me}_2\text{FSi-CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ - einer anderen Si-laethenvorstufe - läßt sich analog zu Vers. 2.5.3. das Trimethylaminat von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ durch Umsetzung mit n-BuLi und anschließender Reaktion mit NMe_3 gewinnen.



Wiederum erfolgt die Bildung des Trimethylaminates von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ schneller (vgl. Vers. 2.5.3.) als die "Normalthermolyse" von $\text{Me}_2\text{FSi-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$, welche bei $+38^\circ\text{C}$ eine Halbwertszeit von 22 Minuten hat (Lit. 4), während in Gegenwart von NMe_3 bei unmittelbarer $^1\text{H-NMR}$ -Messung bei Raumtemperatur kein $\text{Me}_2\text{FSi-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ mehr nachzuweisen ist.

2.5.5. Umsetzung von $\text{Me}_2\text{FSi-CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit n-Butyllithium und dem Kronenether 12-crown-4 und anschließende Zugabe von NMe_3 in Et_2O bei -78°C

Zu einer Lösung von 0,65 g (2,06 mmol) $\text{Me}_2\text{FSi-CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ in 20 ml Et_2O tropft man bei -78°C unter Rühren 1,29 ml (2,06 mmol, 1,6 molar in Hexan) n-BuLi-Lösung. Man zieht bei bis -10°C ansteigender Temperatur im HV alles Flüchtige ab und versetzt - nach Bestickstoffen und Zugabe von 20 ml Et_2O zu dem erneut auf -78°C gekühlten festen Rückstand - mit 0,4 ml (2,25 mmol, 22% Überschuß, verdünnt mit 3 ml Et_2O) 12-crown-4, wobei sich ein farbloser Niederschlag bildet (vermutlich das Kronenetherat von $\text{Me}_2\text{FSi-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$, s. unten 2.5.5.b). Sobald das Reaktionsgemisch Raumtemperatur erreicht hat, wird an einer Gabel vom Niederschlag abgefrittet und von der Lösung (s. unten 2.5.5.a) ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufgenommen, welches folgende Signale (90 MHz, ppm, Et_2O , TMS, Silylbereich) zeigt:

chem. Verschiebung	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
0,108 (d, $2\text{Me}_3\text{Si}$, $J=0,6\text{Hz}$)	$\text{Me}_2\text{Si}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$	10 ^{Anm.}	Lit. 4
0,206 (d, Me_2Si , $J=7,5\text{Hz}$)	$\text{F} \quad \text{nBu}$		

Anm.: Vermutlich gebildet aus noch nicht vollständig abgezogenem n-BuBr und $\text{Me}_2\text{FSi-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$.

chem. Verschiebung	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
-0,252 (d, CH, J=1,3Hz), 0,090 (d, 2Me ₃ Si, J=0,5Hz), 0,189 (d, Me ₂ Si, J=8,0Hz);	$\text{Me}_2\text{Si}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ F H	20 ^{Anm.1)}	Lit. 4
0,087 (d, 2Me ₃ Si, J=0,5Hz), 0,177 (d, Me ₂ Si, J=7,6Hz);	$\text{Me}_2\text{FSiClLi}(\text{Me}_3\text{Si})_2$ x12-crown-4	70 ^{Anm.2)}	Vgl. m. Lit. 4

Setzt man der NMR-Probe einige Tropfen MeOH zu, so entsteht laut ¹H-NMR zu 70% Me₂(MeO)Si-CH(SiMe₃)₂, während die beiden anderen Verbindungen Me₂FSi-CH(SiMe₃)₂ (20%) und Me₂FSiCBu(SiMe₃)₂ (10%) unverändert erhalten bleiben.

2.5.5.a Lösung: Die abgefrittete Lösung wird in flüssigem Stickstoff eingefroren und man kondensiert im Vakuum 0,15 g (2,5 mmol, 21% Überschuß) NMe₃ auf. Nach dem Bestickstoffen und Auftauen der klaren Lösung, welche keinen Niederschlag enthält, ergibt sich folgendes ¹H-NMR-Spektrum (90 MHz, ppm, Et₂O, TMS, Silylbereich):

chem. Verschiebung	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
0,028 (s, 2 Me ₃ Si), 0,366 (s, Me ₂ Si);	$\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ NMe ₃	33	2.5.3.
0,087 (d, 2Me ₃ Si, J=0,5), 0,177 (d, Me ₂ Si, J=7,6);	$\text{Me}_2\text{FSi-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ x 12-crown-4	57	2.5.5.
0,108 (d, 2Me ₃ Si, J=0,6), 0,206 (d, Me ₂ Si, J=7,6);	$\text{Me}_2\text{Si}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ F nBu	10	Lit. 4

Versetzt man diese NMR-Probe mit MeOH, so erhält man ein ¹H-NMR-Spektrum, das neben Me₂FSi-CBu(SiMe₃)₂ (10%) nur noch Signale für Me₂(MeO)Si-CH(SiMe₃)₂ (90%) zeigt.

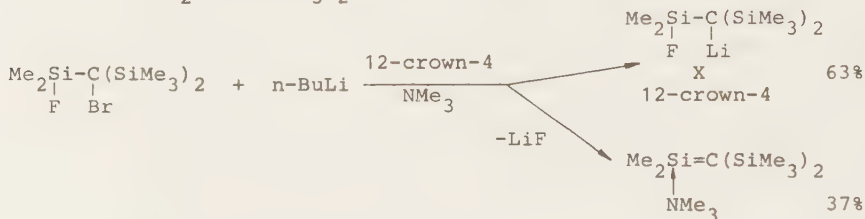
2.5.5.b Niederschlag: Die Vermutung, daß das Kronenetherat von Me₂FSi-CLi(SiMe₃)₂ schwerlöslich ist und zum Teil in der Reaktionslösung verbleibt, wird dadurch erhärtet, daß sich der Niederschlag durch Et₂O-Zugabe zum Teil auflösen läßt und ein

Anm.1: Entsteht vermutlich durch Hydrolyse beim Abfüllen des NMR-Rohres.

Anm.2: ¹H-NMR-spektroskopischer Vergleich mit der bereits beschriebenen Verbindung Me₂FSi-CLi(SiMe₃)₂ (Lit. 4), sowie die Derivatisierung zur bekannten Verbindung Me₂(MeO)Si-CH(SiMe₃)₂ (Lit. 1) mit MeOH, machen oben getroffene Zuordnung wahrscheinlich.

^1H -NMR-Spektrum davon wieder die Signale des Kronenetherats zeigt. Versetzt man den Niederschlag mit MeOH, so findet man in einem ^1H -NMR-Spektrum quantitativ $\text{Me}_2(\text{MeO})\text{Si}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$.

Ergebnis: Verhindert man die Ausfällung von LiF bei der Umsetzung von $\text{Me}_2\text{FSi}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit n-BuLi durch Zugabe von Kronenether, so bildet sich bei Zugabe von NMe₃ das Trimethylaminat von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ nur zum Teil.



2.5.6. Umsetzung von $\text{Me}_2(\text{Me}_2\text{N})\text{Si}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit n-Butyllithium und Dimethylsulfat (Me_2SO_4)

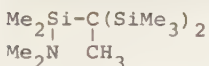
Zu einer Lösung von 0,75 g (2,2 mmol) $\text{Me}_2(\text{Me}_2\text{N})\text{Si}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ in 25 ml Et₂O tropft man bei -78°C 1,38 ml (2,2 mmol, 1,6 molar in Hexan) n-BuLi-Lösung. Dabei bildet sich ein farbloser Niederschlag (LiBr). Man zieht - beginnend bei -78°C bis Raumtemperatur - alle flüchtigen Bestandteile der Lösung im HV ab, nimmt in 15 ml Pentan auf und fertigt von der Lösung ein ^1H -NMR-Spektrum an. Es zeigt alle bekannten Signale (Versuch 2.5.6.) der Ausgangsverbindung - auch das NMe₂-Signal - um 3 - 5 Hz zu höherem Feld verschoben, so daß man annimmt, daß die Verbindung $\text{Me}_2(\text{Me}_2\text{N})\text{Si}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ entstanden ist. Man kühlt erneut auf -78°C ab und tropft unter Rühren 0,2 ml (2,2 mmol, gelöst in 5 ml Pe) Me_2SO_4 zu. Nach dem Auftauen auf Raumtemperatur entnimmt man der Reaktionslösung eine Probe und fertigt ein ^1H -NMR-Spektrum an, welches folgende Signale zeigt (90 MHz, ppm, Pe, i-TMS):

chem. Verschiebung	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
0,052 (s, 2Me ₃ Si),	$\text{Me}_2\text{Si}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$		
0,130 (s, Me ₂ Si),	$\text{Me}_2\text{N}-\text{CH}_3$	100	s. unten
1,642 (s, Me ₂ NSi);			

Man zieht im HV alle flüchtigen Bestandteile ab und destilliert

bei 75°C/HV 0,5 g (1,8 mmol, 82% d. Theorie) von 1-Dimethyl(dimethylamino)silyl-1-bis(trimethylsilyl)ethan in einen Fifi.

Charakterisierung von 1-Dimethyl(dimethylamino)silyl-1-bis(trimethylsilyl)ethan:



farblose, ölige Flüssigkeit, hydrolyseempfindlich

Kp.: 75°C/HV

$\underline{M}_r$: 275,6 (MS: 275)

^1H -NMR-Spektren (90 MHz, ppm, i-TMS):

Lösungsmittel	chem. Verschiebung
---------------	--------------------

Pe	0,052 (s, 2Me ₃ Si), 0,130 (s, Me ₂ Si), verd., 1,642 (s, Me ₂ NSi);
----	--

Bz	0,076 (s, 2Me ₃ Si), 0,109 (s, Me ₂ Si), 0,746 (s, MeC), 1,586 (s, Me ₂ NSi);
----	---

Ergebnis: Setzt man Me₂(Me₂N)Si-CLi(SiMe₃)₂ mit Me₂SO₄ in Et₂O bei -78°C um, so findet anstatt der erhofften N-Alkylierung und LiOSO₃Me-Eliminierung:

Me₂(Me₂N)Si-CLi(SiMe₃)₂ + Me₂SO₄ $\longrightarrow$ Me₃N·Me₂Si=C(SiMe₃)₂ + LiOSO₃Me,
quantitativ verlaufende C-Alkylierung statt:

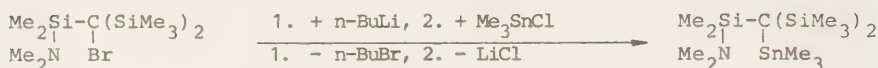


2.5.7. Umsetzung von Me₂(Me₂N)Si-CBr(SiMe₃)₂ mit n-BuLi und Me₃SnCl und anschließende Behandlung mit F₃CSO₃Me in Et₂O

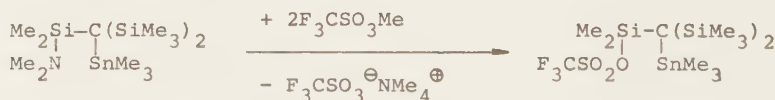
Bei -78°C tropft man zu einer Lösung von 0,98 g (2,9 mmol) Me₂(Me₂N)Si-CBr(SiMe₃)₂ und 0,58 g (2,9 mmol) Me₃SnCl in 30 ml Et₂O unter Rühren 1,8 ml (2,9 mmol, 1,6 molar in Hexan) n-BuLi-Lösung, wobei ein farbloser Niederschlag ausfällt. Man läßt auf Raumtemperatur kommen, versetzt die Reaktionslösung mit 0,51 g (2,9 mmol) F₃CSO₃Me und nimmt ein ^1H -NMR-Spektrum auf, welches folgende Signale zeigt (90 MHz, ppm, Et₂O, i-TMS):

chem. Verschiebung	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
0,225 (s, 2Me ₃ Si), 0,296 (s, Me ₃ Sn), 0,304 (s, Me ₂ Si), 2,494 (s, Me ₂ NSi);	Me ₂ Si-C(SiMe ₃) ₂ Me ₂ N SnMe ₃	50	Lit. 56
0,253 (s, 2Me ₃ Si), 0,316 (s, Me ₃ Sn), 0,232 (s, Me ₂ Si);	Me ₂ Si-C(SiMe ₃) ₂ F ₃ CSO ₂ O SnMe ₃	50	Lit. 56

Ergebnis: Der Versuch läßt den Schluß zu, daß zwar primär nach der Gleichung:



dargestelltes Me₂(Me₂N)Si-C(SiMe₃)₂(SnMe₃) durch F₃CSO₃Me N-alkyliert wird, aber nicht unter F₃CSO₃SnMe₃-Abspaltung das Trimethylaminaddukt Me₃N·Me₂Si=C(SiMe₃)₂ liefert, sondern, daß unter Verbrauch von zwei Äquivalenten F₃CSO₃Me Substitution stattfindet:

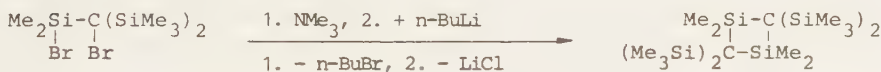


2.5.8. Umsetzung von Me₂BrSi-CBr(SiMe₃)₂ in Gegenwart von NMe₃ (20-fache Menge) mit n-Butyllithium (n-BuLi) in Et₂O bei -110°C

Man friert eine Lösung von 0,14 g (0,37 mmol) Me₂BrSiCBr(SiMe₃)₂ in 5 ml Et₂O in flüssigem Stickstoff ein, evakuiert und kondensiert dazu 0,44 g (7,2 mmol, 20-fache Menge) Me₃N. danach wird bestickstofft und das Reaktionsgefäß auf -110°C gebracht. Zu der Lösung tropft man dann unter Rühren 0,23 ml (0,37 mmol, 1,6 molar in Hexan) n-BuLi-Lösung und läßt im auftauenden Kältebad über Nacht auf Raumtemperatur kommen. Ein ¹H-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt lediglich die bekannten¹⁾ Signale

des Dimerisationsprodukts von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$.

Ergebnis: Der Versuch, das Aminaddukt $\text{Me}_3\text{N}\cdot\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ auf experimentell einfacherem Wege (vgl. Vers. 2.5.3.) durch Vorlegen von überschüssigem NMe_3 und nachfolgender Umsetzung mit $n\text{-BuLi}$ darzustellen, führte lediglich zum Dimerisationsprodukt von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ ^{Anm.}.



Anm.: Auf Grund dieses Ergebnisses erscheint es wenig aussichtsreich, das instabile (vgl. Vers. 2.6.3.) Addukt $\text{Et}_3\text{N}\cdot\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ auf diesem Wege (Vorlegen von NEt_3 , bzw. NEt_3 als Lösungsmittel) darzustellen.

2.6. Darstellung von Vergleichssubstanzen

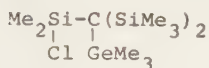
2.6.1. Darstellung von Chlordimethylsilyl-bis(trimethylsilyl)-trimethylgermylmethan

In einem 250 ml Rundkolben werden zu einer auf -130°C gekühlten Lösung von 7,80 g (24,5 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CBr}_2$ in 15 ml THF und 45 ml Et_2O unter Rühren 15 ml (24,5 mmol, 1,6 m in Hexan) $n\text{-BuLi}$ getropft. Nach 30 Minuten tropft man zu der gelben Lösung 3,2 ml (25,8 mmol, geringer Überschuß) Me_3GeCl - vermischt mit 10 ml Et_2O - und läßt auf Raumtemperatur kommen, wobei sich eine farblose Lösung mit farblosem Niederschlag bildet. Diese Lösung wird mit 7 ml (53,9 mmol, etwa doppelte Menge) Me_2SiCl_2 versetzt. Man kühlt auf -78°C und tropft unter Rühren 15 ml (24,5 mmol, 1,6 m in Hexan) $n\text{-BuLi}$, wobei keine Farbveränderung der Lösung zu beobachten ist. Nachdem die farblose Reaktionsmischung - die einen farblosen Niederschlag enthält - auf Raumtemperatur gekommen ist, nimmt man ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum auf. Es zeigt folgende Signallagen (90 MHz, $\text{Et}_2\text{O}/\text{THF}$, $i\text{-TMS}$, ppm):

chem. Verbindung	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
0,290 (s, $2\text{Me}_3\text{Si}$), 0,467 (s, Me_3Ge), 0,597 (s, Me_2Ge);	$\text{Me}_2\text{Si}-\underset{\text{Cl}}{\underset{\text{GeMe}_3}{\text{C}}}(\text{SiMe}_3)_2$	80	Kap. 2.6.1.
0,220 (s, $2\text{Me}_3\text{Si}$), 0,367 (s, Me_3Ge);	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CBr}(\text{GeMe}_3)$	10	Vgl. mit auth. Probe
0,190 (s, $2\text{Me}_3\text{Si}$);	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CBrBu}$	10	"
0,757 (s, Me_3Ge);	Me_3GeCl	Überschuß	"

Man zieht im ÖV alles Flüchtige ab, destilliert $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CBrBu}$ als Vorlauf bis $80^{\circ}\text{C}/\text{HV}$ in einen Fifi und gewinnt durch Sublimation bei $100^{\circ}\text{C}/\text{HV}$ 6,52 g (17,64 mmol, 72% d. Theorie) Chlordimethylsilyl-bis(trimethylsilyl)trimethylgermylmethan als farblosen Festkörper.

Charakterisierung von Chlordimethylsilyl-bis(trimethylsilyl)-trimethylgermylmethan



farblose Kristalle, hydrolyseempfindlich

Fp.: 240°C (Subl.)

Kp.: 100°C/HV

$\underline{M}_r$: 369,7 (MS: 370; ^{35}Cl , ^{74}Ge)

Analysen:	%C	%H
ber.	38,99	9,00
gef.	38,59	8,91

^1H -NMR-Spektren (90 MHz, ppm, i-TMS):

Lsm.	chem. Verschiebung
Et_2O	0,287 (s, $2\text{Me}_3\text{Si}$), 0,462 (s, Me_3Ge), 0,588 (s, Me_2Si);
Bz	0,253 (s, $2\text{Me}_3\text{Si}$), 0,415 (s, Me_3Ge), 0,540 (s, Me_2Si);
CCl_4	0,263 (s, $2\text{Me}_3\text{Si}$), 0,445 (s, Me_3Ge), 0,583 (s, Me_2Si);

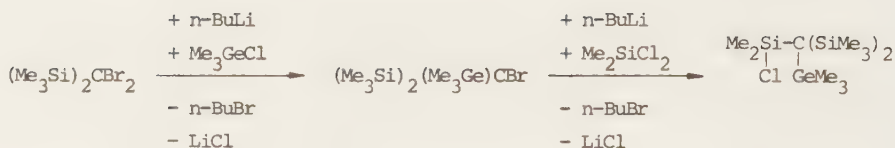
Massenspektrum 70 eV:

$\frac{m}{z}$	rel. Intensität %	wahrscheinl. Fragment	Muster
370	3	M^+	1 Cl
355	100	$(\text{M}-15)^+$	1 Cl
267	18	$(\text{Me}_2\text{ClSiC}(\text{GeMe}_3)\text{MeSi})^+$	1 Cl
221	20	$(\text{Me}_2\text{ClSiC}(\text{Me}_3\text{Si})\text{MeSi})^+$	1 Cl
216	5	$(\text{Me}_2\text{SiC}(\text{SiMe}_3)_2)^+$	
201	32	$((\text{Me}_2\text{SiC}(\text{SiMe}_2)(\text{SiMe}_3))^+)$	
185	8	$(\text{Me}_2\text{SiC}(\text{SiMe}_3)\text{SiCH}_2)^+$	
119	85	$(\text{Me}_3\text{Ge})^+$	
73	73	$(\text{Me}_3\text{Si})^+$	

Metastabile Peaks:

m^* ber.	m^* gef.	mögl. Zerfallsschritt	elim. Neutralteilchen
200,81	200,9	$355^+ - 88 \rightarrow 267^+$	Me_4Si
137,58	137,5	$355^+ - 134 \rightarrow 221^+$	Me_4Ge
113,81	114,0	$355^+ - 154 \rightarrow 201^+$	Me_3GeCl

Ergebnis: Chlordimethylsilyl-bis(trimethylsilyl)-trimethylgermylmethan läßt sich in guter Ausbeute aus $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CBr}_2$, Me_3GeCl , Me_2SiCl_2 und zwei Äquivalenten n-BuLi darstellen:



2.6.2. Darstellung von Dimethylphenoxysilyl-tris(trimethylsilyl)-methan

Bei Raumtemperatur tropft man unter Rühren zu einer Mischung aus 25 ml Et₂O und 1 ml (8,3 mmol, 6-fache Menge) Me₂SiCl₂ 2 ml (1,4 mmol), (Me₃Si)₃Cl in 2 ml Et₂O, wobei ein farbloser Niederschlag (LiCl) aus der farblosen Lösung fällt. Man zieht am ÖV alles Flüchtige ab, nimmt erneut in 15 ml Et₂O auf und fertigt ein ¹H-NMR-Spektrum an. Es zeigt folgende Signallagen (90 MHz, Et₂O, ppm, i-TMS):

chem. Verschiebung	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
-0,307 (s, CH),	(Me ₃ Si) ₃ CH ^{Anm.)}	15	Lit. 45
0,127 (s, 3Me ₃ Si);			
0,325 (s, 3Me ₃ Si),	Me ₂ Si-C(SiMe ₃) ₃ Cl	85	Lit. 1
0,632 (s, Me ₂ Si)			

Man zieht im ÖV erneut allen Et₂O ab und nimmt in 15 ml Benzol auf. Anschließend fügt man 0,35 g (3 mmol, etwa doppelte Menge) NaOPh und eine Spatelspitze 18-crown-6 zu und erhitzt 20 Stunden lang am Rückfluß ^{Anm.)}. Man läßt abkühlen und fertigt ein ¹H-NMR-Spektrum an (90 MHz, Bz, ppm, i-TMS).

chem. Verschiebung	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
-0,280 (s, C-H),	(Me ₃ Si) ₃ CH	15	Lit. 45
0,142 (s, 3Me ₃ Si);			
0,285 (s, 3Me ₃ Si),	Me ₂ Si-C(SiMe ₃) ₃ PhO	85	s. unten
0,563 (s, Me ₂ Si);			

Anm.: Vorversuche haben gezeigt, daß Benzol als Lösungsmittel (um eine höhere Temperatur zu erreichen) und die Zugabe von Kronenether (als Lösungsvermittler für NaOPh) notwendig sind, da in Et₂O ohne Lösungsvermittler auch nach 2d kein Umsatz erfolgt.

Nach dem Abziehen des Lösungsmittels nimmt man in 15 ml Pentan auf, frittet vom Niederschlag (LiCl, NaCl, NaOPh) ab, wäscht zweimal mit je 5 ml Pentan nach, zieht am ÖV alles Pentan ab und unterwirft den Rückstand einer fraktionierenden Fifiedestillation. Dabei wird bis 60°C/HV zuerst $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CH}$ abkondensiert, bevor man - nach Wechseln des Fifis - bei 100°C/HV 0,43 g (1,12 mmol, 80 % d. Theorie) Dimethylphenoxysilyl-tris-(trimethylsilyl)methan als farblosen Festkörper sublimiert.

Charakterisierung von Dimethylphenoxysilyl-bis(trimethylsilyl)methan

$\text{Me}_2\text{Si}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$
PhO farbloser Festkörper
Fp.: 260°C (Subl.)
Kp.: 100°C/HV
 $\underline{M}_r$: 382,85 (MS: 382)

Analysen:	%C	%H
ber. 56,47		10,01
gef. 56,28		9,94

¹H-NMR-Spektren (90 MHz, ppm, i-TMS):

LSm.	chem. Verschiebung
Et ₂ O	0,325 (s, 3Me ₃ Si), 0,632 (s, Me ₂ Si);
Bz	0,285 (s, 3Me ₃ Si), 0,563 (s, Me ₂ Si);

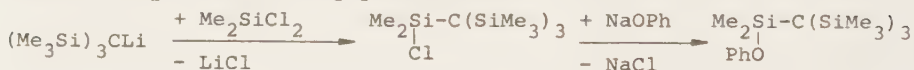
Massenspektrum 70 eV:

$\frac{m}{z}$	rel. Intensität %	wahrscheinl. Fragment
382	2	M ⁺
367	100	(M-Me) ⁺
279	15	(Me ₂ (PhO)SiC(SiMe ₂) ₂) ⁺
201	18	(Me ₂ SiC(SiMe ₂) ₂) ⁺
191	23	(Me ₂ SiCSiOPh) ⁺
185	11	(H ₂ CSiC(SiMe ₂)(SiMe ₃)) ⁺
151	27	(Me ₂ SiOPh) ⁺
73	84	(Me ₃ Si) ⁺

Metastabiler Peak:

m* ber.	m* gef.	mögl. Zerfallsschritt	elim. Neutralteilchen
110,08	110,1	367 ⁺ -166 → 201 ⁺	Me ₃ SiOPh

Ergebnis: Aus $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CLi}$, Me_2SiCl_2 und anschließender Umsetzung von $\text{Me}_2\text{ClSiC}(\text{SiMe}_3)_3$ mit NaOPh läßt sich in guter Ausbeute $\text{Me}_2(\text{PhO})\text{SiC}(\text{SiMe}_3)_3$ gewinnen:



2.6.3. Darstellung von 1,1-Dimethyl-2,2-bis(trimethylsilyl)-1-sila-ethen-Triethylaminat
durch Umsetzung von $\text{Me}_2\text{BrSiCBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit $n\text{-BuLi}$ und NEt_3

In einem 50 ml Rundkolben mit Tropftrichter werden bei -110°C zu einer Lösung von 0,498 g (1,32 mmol) $\text{Me}_2\text{BrSiCBr}(\text{SiMe}_3)_2$ (Lit. 4) in 15 ml Et_2O langsam (ca. 15 Minuten) 0,83 ml (1,32 mmol, 1,6 m in Hexan) $n\text{-BuLi}$ -Lösung getropft. Man läßt die gelbe Reaktionslösung 30 Minuten bei -100°C und tropft dann eine Lösung von 0,37 ml (2,64 mmol, doppelte Menge) NEt_3 in 5 ml Et_2O zu, wobei sich ein farbloser Niederschlag bildet. Sodann entnimmt man bei -100°C eine Probe, bringt sie in ein auf -100°C vorgekühltes NMR-Rohr und fertigt bei -80°C ein ^1H -NMR-Spektrum (90 MHz, ppm, Et_2O , TMS, Silylbereich, -80°C) an:

chem. Verschiebung	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
0,005 (s, $2\text{Me}_3\text{Si}$),	$\text{Me}_2\underset{\text{NEt}_3}{\text{Si}}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$	40	durch Derivatisierung (s. unten)
0,333 (s, Me_2Si);			
0,223 (s, $4\text{Me}_3\text{Si}$),	$\text{Me}_2\underset{\text{C}}{\text{Si}}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$	60	Lit. 1
0,550 (s, $2\text{Me}_2\text{Si}$);	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}-\text{SiMe}_2$		

Bei Raumtemperatur ergibt sich folgendes Spektrum (90 MHz, ppm, Et_2O , TMS, Silylbereich):

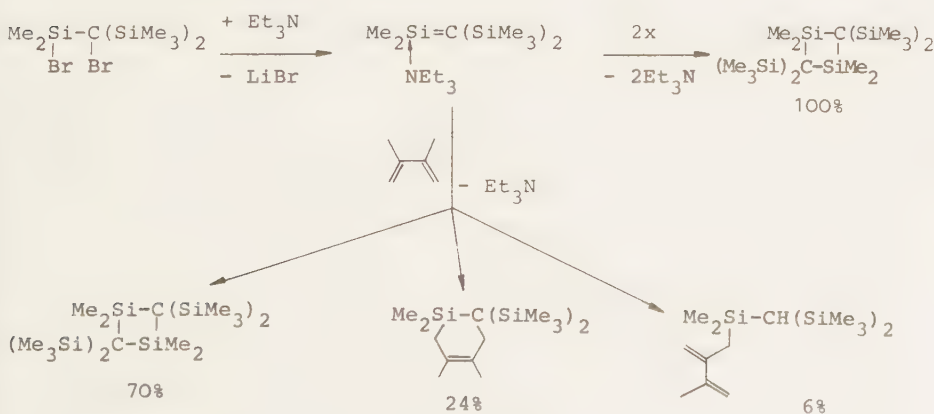
chem. Verschiebung	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
0,253 (s, $4\text{Me}_3\text{Si}$),	$\text{Me}_2\underset{\text{C}}{\text{Si}}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$	100	Lit. 1
0,545 (s, $2\text{Me}_2\text{Si}$);	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}-\text{SiMe}_2$		

Man versetzt die bei -100°C belassene Reaktionslösung mit 1 ml (8,8 mmol, großer Überschuß) 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (DMB), läßt auf Raumtemperatur kommen und entnimmt eine ^1H -NMR-Probe, die folgende Signale zeigt (90 MHz, ppm, Et_2O , TMS, Silylbereich):

chem. Verschiebung	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
0,086 (s, 2Me ₃ Si), 0,166 (s, Me ₂ Si);	Me ₂ Si-C(SiMe ₃) ₂ 	24	Lit. 1
-0,602 (s, CH), 0,085 (s, 2Me ₃ Si), 0,108 (s, Me ₂ Si);	Me ₂ Si-CH(SiMe ₃) ₂ 	6	Lit. 1
0,255 (s, 4Me ₃ Si), 0,540 (s, 2Me ₂ Si);	Me ₂ Si-C(SiMe ₃) ₂ (Me ₃ Si) ₂ C-SiMe ₂	70 Anm.)	Lit. 1

Ergebnis: Versetzt man eine Lösung von Me₂BrSi-CLi(SiMe₃)₂ bei -100°C mit NEt₃, so bildet sich als instabile, sich bereits bei -80°C rasch* dimerisierende Verbindung Et₃N·Me₂Si=C(SiMe₃)₂, welche mit DMB zu einem En- und [2+4]-Cycloadditionsprodukt abgefangen werden kann. Als weitere Hinweise für die Existenz von Et₃N·Me₂Si=C(SiMe₃)₂ seien die Niederschlagsbildung (LiBr) beim Zugeben von Et₃N zu Me₂BrSiCLi(SiMe₃)₂, die ähnlichen ¹H-NMR-Verschiebungen wie bei Me₃N·Me₂Si=C(SiMe₃)₂ (vgl. 2.5.3.) und die Dimerisierungsreaktion angeführt.

* Bei -50°C hat die Thermolyse - laut Tieftemperatur-¹H-NMR-Messungen - eine Halbwertszeit von <10 Minuten (Bildung des Dimeren von Me₂Si=C(SiMe₃)₂).



Anm.: Der um 10% (vgl. oben) erhöhte Anteil an Dimerem ist vermutlich auf fortschreitende Thermolyse, selbst bei -100°C, zurückzuführen

2.6.4. Umsetzung von $\text{Me}_2\text{BrSi-CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit n-Butyllithium und Pyridin

Zu einer auf -110°C gekühlten Lösung von 1,18 g (3,13 mmol) $\text{Me}_2\text{BrSi-CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ in 20 ml Et_2O werden unter Rühren 1,9 ml (3,13 mmol, 1,6 molar in Hexan) n-BuLi-Lösung getropft. Man hält die Mischung 30 Minuten lang auf -100°C und tropft dann zu der hellgelben Lösung 0,5 ml (6,25 mmol, doppelte Menge, in 3 ml Et_2O gelöst) Pyridin zu. Die Lösung färbt sich intensiv rot ^{Anm.)} und es bildet sich ein flockiger, farbloser Niederschlag, der beim Auftauen auf Raumtemperatur bestehen bleibt, während sich die Lösung im Verlauf von 2 Stunden entfärbt. Ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt folgende Signale (90 MHz, ppm, Et_2O , i-TMS):

chem. Verschiebung	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
-0,048 (s, CH),	$\text{Me}_2\text{Si-CH}(\text{SiMe}_3)_2$ 	100	Lit. 1 (s. unten)
0,029 (s, $2\text{Me}_3\text{Si}$),			
0,384 (s, Me_2Si);			

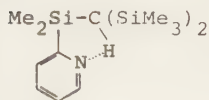
Man teilt die Reaktionslösung in zwei Hälften auf und nach Abziehen aller flüchtigen Bestandteile bei HV/Raumtemperatur werden die Rückstände in Benzol (bzw. CCl_4) aufgenommen. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zeigen dann folgende Signale (90 MHz, ppm, Bz TMS):

Lsm.	chem. Verschiebung
Bz	-0,110 (s, CH), 0,090 (s, $2\text{Me}_3\text{Si}$), 0,452 (s, Me_2Si), 6,674 (m, C_6H_4)
CCl_4	-0,085 (s, CH), 0,063 (s, $2\text{Me}_3\text{Si}$), 0,412 (s, Me_2Si), 6,710 (m, C_6H_4)

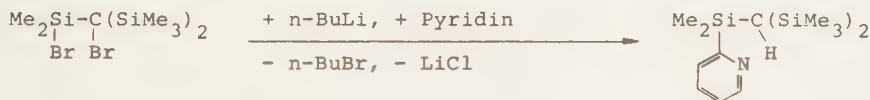
Da auch in CCl_4 kein Hinweis auf ein Si-H-Proton (vgl. Lit. 1) zu erhalten ist, ein Protonenresonanzsignal aber etwas hochfeldverschoben (gegen TMS) auftritt (das von der üblichen Lage von ca. -0,5 ppm für Si_3CH -Protonen vermutlich durch N-H-Brückenbindung

Anm.: Entnimmt man der roten Lösung bei tiefer Temperatur (-78°C) eine $^1\text{H-NMR}$ -Probe und versetzt sie bei -78°C mit etwas MeOH , so wird diese entfärbt und ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt die quantitative Anwesenheit von $\text{Me}_2(\text{MeO})\text{Si-CH}(\text{SiMe}_3)_2$ (Charakterisierung Lit. 1).

abweicht) wird gegenüber Lit. 1 folgender Strukturvorschlag gemacht:



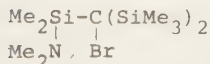
Ergebnis: Das bei der Umsetzung von $\text{Me}_2\text{BrSi-Cl}(\text{SiMe}_3)_2$ mit Pyridin entstehende, intensiv rot gefärbte Primäraddukt (stabil bei -78°C , mit MeOH zu $\text{Me}_2(\text{OMe})\text{Si-CH}(\text{SiMe}_3)_2$ derivatisierbar) lagert sich bei Raumtemperatur zu einem formalen Insertionsprodukt von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ in die C-H-Bindung von Pyridin um.



2.6.5. Darstellung von Dimethyl(dimethylamino)silyl-bis(trimethylsilyl)brommethan $\text{Me}_2(\text{Me}_2\text{N})\text{Si-CBr}(\text{SiMe}_3)_2$

Zu einer Lösung von 8,31 g (22,1 mmol) $\text{Me}_2\text{BrSi-CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ in 200 ml Et_2O tropft man unter Rühren bei Raumtemperatur 15 ml (200 mmol, 9-fache Menge) HNMe_2 . Es bildet sich ein farbloser - an Licht leicht braun werdender - Niederschlag. Nach Abziehen aller flüchtigen Bestandteile bei ÖV/Raumtemperatur, Ersetzen des Lösungsmittels durch 150 ml Pentan und Abfritten des Niederschlags erhält man eine hellgelbe Lösung, aus welcher - nach Abziehen des Pentans im ÖV bei Raumtemperatur - 6,85 g (20,1 mmol, 91 % d. Theorie) Dimethyl(dimethylamino)silyl-bis(trimethylsilyl)brommethan als farbloser Festkörper bei $75^\circ\text{C} - 80^\circ\text{C}/\text{ÖV}$ in einen Fifi sublimiert werden.

Charakterisierung von Dimethyl(dimethylamino)silyl-bis(trimethylsilyl)brommethan



farbloser, hydrolyseempfindlicher Festkörper

Sublp.: $75^\circ\text{C} - 80^\circ\text{C}/\text{ÖV}$

Fp.: $112^\circ\text{C} - 115^\circ\text{C}$

$\underline{M}_r$: 340,5 (MS: 339, bezogen auf ^{79}Br)

^1H -NMR-Spektren (90 MHz, ppm, i-TMS):

Lsm.	chem. Verschiebung
Pe	0,208 (s, $2\text{Me}_3\text{Si}$), 0,333 (s, Me_2Si), 2,500 (s, Me_2NSi);
Bz	0,225 (s, $2\text{Me}_3\text{Si}$), 0,320 (s, Me_2Si), 2,408 (s, Me_2NSi);
Et_2O	0,220 (s, $2\text{Me}_3\text{Si}$), 0,345 (s, Me_2Si), 2,203 (s, Me_2NSi);

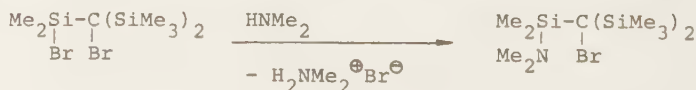
Massenspektrum 70 eV (bezogen auf ^{79}Br):

$\frac{m}{z}$	rel. Intensität%	wahrscheinl. Fragment	Muster
339	2	M^+	1 Br
324	2	$(\text{M}-15)^+$	1 Br
281	3	$(\text{M}-15-\text{H}_2\text{CNMe})^+$	1 Br
265	1	$(\text{M}-15-\text{NMe}_3)^+$	1 Br
246	1	$(\text{M}-\text{MeBrH})^+$	
203	1	$(246-\text{H}_2\text{CNMe})^+$	
187	2	$(246-\text{NMe}_3)^+$	
143	2	$(\text{Me}_2\text{SiCSiMe}_3)^+$	
137	1	$(\text{Me}_2\text{SiBr})^+$	1 Br
129	6	(MeSiHCSiMe_3)	
113	2	$(\text{MeSiCSiMe}_2)^+$	
102	100	$(\text{Me}_2\text{SiNMe}_2)^+$	
73	26	$(\text{Me}_3\text{Si})^+$	

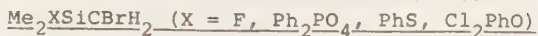
Metastabile Peaks:

m^* ber.	m^* gef.	mögl. Zerfallsschritt	elim. Neutralteilchen
243,71	243,7	$324^+ - 43 \longrightarrow 281^+$	H_2CNMe
245,67	245,6	$326^+ - 43 \longrightarrow 283^+$	"
167,52	167,5	$246^+ - 43 \longrightarrow 203^+$	"

Ergebnis: $\text{Me}_2\text{BrSi}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ setzt sich - in einer glatt verlaufenden Reaktion mit hoher Ausbeute - mit HNMe_2 unter HBr -Abspaltung zu dem Siylaminderivat $\text{Me}_2(\text{Me}_2\text{N})\text{Si}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ um:



2.6.6. Darstellung der Verbindungen des Typs



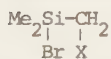
Eine definierte Menge (s. Tabelle unten) von $\text{Me}_2\text{ClSiCBrH}_2$ ^{Anm.)} wird zusammen mit stöchiometrischen Mengen an AgX ($\text{X} = \text{F}, \text{Ph}_2\text{PO}_4$) bzw. NaX ($\text{X} = \text{PhS}, \text{Cl}_2\text{PhO}$) in je 25 ml THF mehrere Stunden lang unter Lichtausschluß bei Raumtemperatur gerührt bzw. rückflußgekocht ($\text{X} = \text{F}$).

X	F	Ph_2PO_4	PhS	Cl_2PhO
ml/mmol $\text{Me}_2\text{ClSiCBrH}_2$	8,8/65,0	9,8/73,7	2,8/21,1	1,4/6,1
g/mmol Ag(Na)X	8,2/66,0	26,3/73,7	(2,8/21,5)	(1,1/6,1)
Reaktions- zeit [h]	150	12	10	7

Die ^1H -NMR-Spektren (60 MHz) zeigen danach 95 - 100 % Umsatz (5 - 0 % $(\text{H}_2\text{BrCSiMe}_2)_2\text{O}^{1)}$).

Die Aufarbeitung erfolgt in allen Fällen durch Abziehen der flüchtigen Bestandteile bei ÖV/Raumtemperatur, Aufnehmen in 15 ml Pentan, Abfritten, erneutem Abziehen des Pentans und Fifiedestillation (bzw. fraktionierende Destillation ($\text{X} = \text{Cl}, \text{F}$)).

Charakterisierung der Verbindungen des Typs $\text{Me}_2\text{XSiCBrH}_2$:



farblose Flüssigkeiten

Hydrolyseempfindlich

X	Nomenklatur	Kp. °C	M_r (MS:M ⁺)	Analysen	
				%C ber. (gef.)	%H ber. (gef.)
Cl	Bromethylchlorodimethylsilan	113/440 Torr	187,5 (186)	19,21 (19,88)	4,30 (4,25)
F	Bromethyldimethylfluorsilan	83 - 87/ 760 Torr	171,1 (170)	21,06 (20,53)	4,71 (4,62)
PhPO_4	Bromethyldimethyl-(diphenylphosphoryloxi)silan	92 - 96/ HV	401,3 (401)	44,90 (45,72)	4,52 (4,14)
PhS	Bromethyldimethylthiophenoxisilan	45 - 47/ ÖV	261,3 (260)		
	Bromethyldimethyl-(2,5-dichlorophenoxy)silan	105-110/ ÖV	314,1 (312)	34,42 (35,18)	3,53 (3,28)

Anm. Darstellung vgl. 2.2. Literaturpräparate.

¹ H-NMR-Spektren (60 MHz, ppm, i-TMS, Silylbereich):				
X	Lösungsmittel			
	Et ₂ O		C ₆ H ₆	
	Me ₂ Si	H ₂ C	Me ₂ Si	H ₂ C
Cl	0,537 (s)	2,625 (s)	0,333 (s)	2,298 (s)
F	0,347 (d) J=4,8	2,523 (d) J=2,1	0,352 (d)* J=4,7	2,528 (d)* J=2,3
Ph ₂ PO ₄	0,375 (s)**	2,533 (s)**	0,230 (s)	2,300 (s)
PhS	0,333 (s)	2,490 (s)	0,375 (s)**	2,463 (s)**
	0,458 (s)	2,713 (s)	0,355 (s)	2,523 (s)

* Lsm.: THF; ** Lsm.: CCl₄.

Ergebnis: Die Verbindungen des Typs Me₂XSiBrH₂ lassen sich in hohen Ausbeuten durch Umsetzung von Me₂ClSiBrH₂ mit AgX (X = F, Ph₂PO₄) bzw. NaX (X = PhX, Cl₂PhO) darstellen:

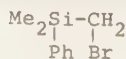


2.6.7. Darstellung von Brommethyldimethylphenylsilan



Man tropft 1 ml (14,24 mmol, gelöst in 15 ml Et₂O) CH₂Br₂ zu einer auf 0°C gekühlten Mischung aus 0,36 g (14,5 mmol) Mg-Spänen und 8,0 ml (56 mmol, etwa 4-fache Menge) PhMe₂SiCl in 50 ml Et₂O, wobei erst nach ca. 3 Stunden ein Niederschlag ausfällt. Danach wird abdekantiert, mit 2-mal 10 ml Et₂O nachgewaschen, im ÖV bei Raumtemperatur von allen flüchtigen Bestandteilen befreit und bei 60°C/ÖV in einen Fifi destilliert. Ausbeute an Brommethyldimethylphenylsilan: 2,9 g (12,7 mmol, 89 % d. Theorie).

Charakterisierung von Brommethyldimethylphenylsilan:



farblose Flüssigkeit

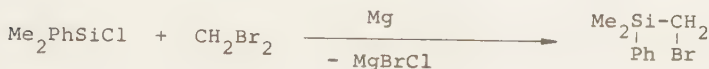
Kp. 60°C/ÖV

M_r: 229,2 (MS: 228, M⁺)

Analysen:	%C	%H
ber.	47,17	5,72
gef.	47,63	5,36

^1H -NMR-Spektrum (60 MHz, Et_2O , i-TMS) $\delta = 0,385$ (s, Me_2Si),
2,558 (s, H_2C);

Ergebnis: Über eine Grignard-Reaktion läßt sich $\text{Me}_2\text{PhSiCBrH}_2$ aus Me_2PhSiCl und CH_2Br_2 gut darstellen:



2.6.8. Umsetzung von $\text{Me}_2\text{XSiCBrH}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{F}, \text{Ph}_2\text{PO}_4, \text{PhS}$) mit Phenyllithium in Et_2O bei -78°C

Zu ca. 0,1 molaren Lösungen der Verbindungen $\text{Me}_2\text{XSiCBrH}_2$ in Et_2O tropft man bei -78°C unter Rühren stöchiometrische Mengen an PhLi -Lösung (1,6 molar in Et_2O), läßt auf Raumtemperatur kommen und entnimmt NMR-Proben. Die ^1H -NMR-Spektren zeigen in allen Fällen die quantitative Bildung von $\text{Me}_2\text{PhSiCBrH}_2$ (Darstellung auf anderem Weg und Charakterisierung vgl. 2.6.7.).

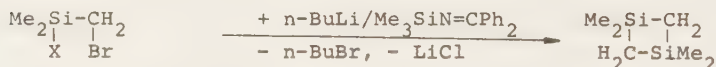
Ergebnis: Bei der Umsetzung von PhLi -Lösung mit den Verbindungen $\text{Me}_2\text{XSiCBrH}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{F}, \text{Ph}_2\text{PO}_4, \text{PhS}$) tritt an Stelle der C -Metallierung X -Substitution am Si -Atom bei -78°C in Et_2O auf:



2.6.9. Umsetzung von $\text{Me}_2\text{XSiCBrH}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{F}, \text{Ph}_2\text{PO}_4, \text{PhS}$) mit n-Butyllithium in Et_2O bei -78°C in Gegenwart von $\text{Me}_3\text{SiNCPh}_2$

Zu ca. 0,1 molaren Lösungen der Verbindungen $\text{Me}_2\text{XSiCBrH}_2$ in Et_2O tropft man unter Rühren bei -78°C zuerst stöchiometrische Mengen an n-BuLi-Lösung (1,6 molar in Hexan) zu und versetzt unmittelbar danach bei -78°C mit etwa doppeltstöchiometrischen, ca. 1 molaren Lösungen von $\text{Me}_3\text{SiNCPh}_2$ in Et_2O . Man läßt auf Raumtemperatur kommen und entnimmt NMR-Proben, wobei die ^1H -NMR-Spektren in jedem Fall neben unumgesetztem $\text{Me}_3\text{SiNCPh}_2$ (Charakterisierung Lit. 47) die Bildung des Kopf-Schwanz-Dimeren von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{CH}_2$ (Charakterisierung Lit. 1) in quantitativer Ausbeute zeigen.

Ergebnis: Bei der Umsetzung von $\text{Me}_2\text{XSiCBrH}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{F}, \text{Ph}_2\text{PO}_4, \text{PhS}$) mit $n\text{-BuLi}$ bei -78°C in Et_2O tritt keine Substitution (vgl. 2.6.8.), sondern Metallierung ein, ohne daß jedoch ein Abfangprodukt von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{CH}_2$ mit $\text{Me}_3\text{SiNCPH}_2$ gebildet wird. Vielmehr entsteht in jedem Fall das Dimerisationsprodukt $(\text{Me}_2\text{Si}=\text{CH}_2)_2$:



2.6.10. Umsetzung von $\text{Me}_2(\text{Cl}_2\text{PhO})\text{SiCBrH}_2$ ^{Anm.1)} mit Magnesiumspänen in Et_2O bei Raumtemperatur

Zu einer Lösung von 1,14 g (3,6 mmol) $\text{Me}_2(\text{Cl}_2\text{PhO})\text{SiCBrH}_2$ in 15 ml Et_2O gibt man 0,09 g (3,4 mmol, Unterschuß) Mg-Späne und rührt das Gemisch 30 Minuten lang bei Raumtemperatur. Eine danach entnommene Probe zeigt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (60 MHz, ppm, Et_2O , i-TMS, Silylbereich) folgende Signale:

chem. Verschiebung	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
0,458 (s, Me_2Si), 2,713 (s, H_2C);	$\begin{array}{c} \text{Me}_2\text{Si}-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{Cl}_2\text{PhO} \quad \text{Br} \end{array}$	30	2.6.6.
-1,210 (s, H_2C), 0,298 (s, Me_2Si);	$\begin{array}{c} \text{Me}_2\text{Si}-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{Cl}_2\text{PhO} \quad \text{MgBr} \end{array}$	70	Anm.2

Entnimmt man der bei Raumtemperatur weitergerührten Reaktionsmischung eine Probe nach 3,5 Stunden, so ergibt sich im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum folgendes Bild:

chem. Verschiebung	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
0,456 (s, Me_2Si), 2,713 (s, H_2C);	$\begin{array}{c} \text{Me}_2\text{Si}-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{Cl}_2\text{PhO} \quad \text{Br} \end{array}$	15	2.6.6.
-1,210 (s, H_2C), 0,298 (s, Me_2Si);	$\begin{array}{c} \text{Me}_2\text{Si}-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{Cl}_2\text{PhO} \quad \text{MgBr} \end{array}$	43	vgl. oben

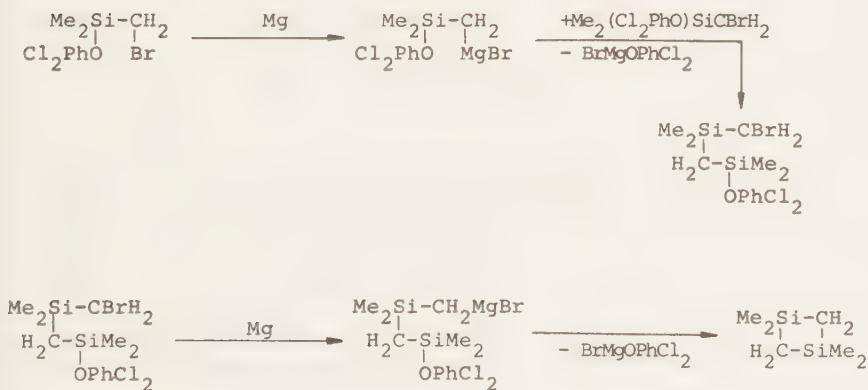
Anm.1: $\text{Cl}_2\text{PhO} = 2,5$ Dichlorphenoxi-

Anm.2: Die auffällige Hochfeldlage des CH_2 -Signals, sowie die Methanolysierbarkeit der Verbindung zu Me_3SiOMe - auf anderem Wege aus $\text{Me}_3\text{SiCl} + \text{MeOH}$ dargestellt - sprechen für das Vorliegen einer Grignard-Verbindung.

chem. Verschiebung	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
-1,573 (s, H ₂ C), 0,047 (s, Me ₂ Si), 0,350 (s, Me ₂ Si);	Me ₂ Si-CH ₂ H ₂ C MgBr Me ₂ SiOPhCl ₂	32	Anm. 3
0,031 (s, 2H ₂ C), 0,232 (s, 2Me ₂ Si);	Me ₂ Si-CH ₂ H ₂ C-SiMe ₂	10	Lit. 1

Läßt man die Lösung über Nacht rühren, so findet man danach im ¹H-NMR-Spektrum nur noch die Signale von unumgesetztem Ausgangsstoff (15 %) und Dimerem (85 %).

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Me₂(Cl₂OPh)SiCBrH₂ mit Mg bildet sich das Dimerisationsprodukt von Me₂Si=CH₂, wobei das intermediäre Auftreten zweier Gignard-Verbindungen Hinweise auf einen mehrstufigen Reaktionsweg gibt:



Anm. 3: Das Abnehmen der Verbindung Me₂(Cl₂PO)SiCH₂MgBr, die Bildung des Dimeren von Me₂Si=CH₂ sowie das Auftreten neuer Signale (wovon eines eine auffällige Hochfeldlage aufweist) mit in der Tabelle angegebenen Integrationsverhältnis spricht für die intermediäre Bildung von Me₂(Cl₂PhO)SiMe₂CH₂SiMe₂CH₂MgBr.

3. Beschreibung der Versuche

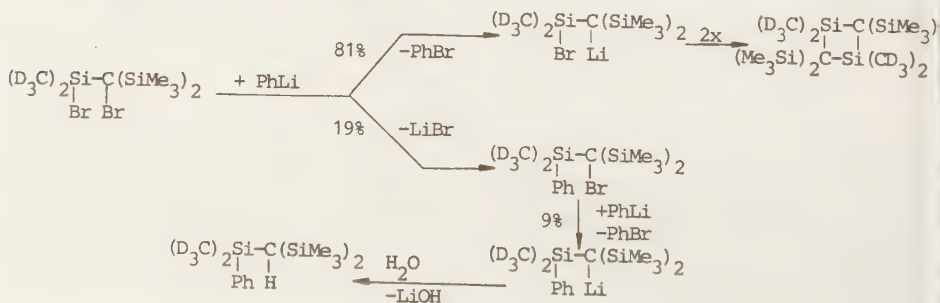
3.1. Reaktionen von $(D_3C)_2XSiCBr(SiMe_3)_2$ ($X = Br, F$)

Versuch 1: Umsetzung von Bis(trideuteromethyl)bromsilyl-bis-(trimethylsilyl)brommethan $(D_3C)_2BrSiCBr(SiMe_3)_2$ mit Phenyllithium bei $-78^\circ C$ in Et_2O

Zu einer Lösung von 0,3 g (0,78 mmol) $(D_3C)_2BrSiCBr(SiMe_3)_2$ in 15 ml Et_2O werden bei $-78^\circ C$ 0,42 ml (0,8 mmol) PhLi (1,9 molar in Et_2O , verdünnt mit 5 ml Et_2O) unter Rühren getropft. Man läßt nach 15 Minuten auf Raumtemperatur kommen und fertigt ein 1H -NMR-Spektrum an. Es zeigt folgende Signallagen (90 MHz, ppm, i-TMS, Lsm.: Et_2O):

chem. Verschiebung	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
0,040 (s, $2SiMe_3$);	$(D_3C)_2Si-C(SiMe_3)_2$ Ph H	9	Vgl. mit Lit. 4
0,089 (s, $2SiMe_3$);	$(D_3C)_2Si-C(SiMe_3)_2$ Ph Br	10	Vers. 3
0,239 (s, $4SiMe_3$);	$(D_3C)_2Si-C(SiMe_3)_2$ $(Me_3Si)_2C-Si(CD_3)_2$	81	Vgl. mit Lit. 1

Ergebnis: Die Umsetzung von $(D_3C)_2BrSiCBr(SiMe_3)_2$ mit PhLi in Et_2O bei $-78^\circ C$ führt neben etwas Substitution und Protolyse (Anm.) in hoher Ausbeute zu $(D_3C)_2BrSiCLi(SiMe_3)_2$, wobei - ohne Methylgruppenumlagerung - LiBr-Eliminierung zum Silaethen $(D_3C)_2Si=C(SiMe_3)_2$ führt, welches dimerisiert.



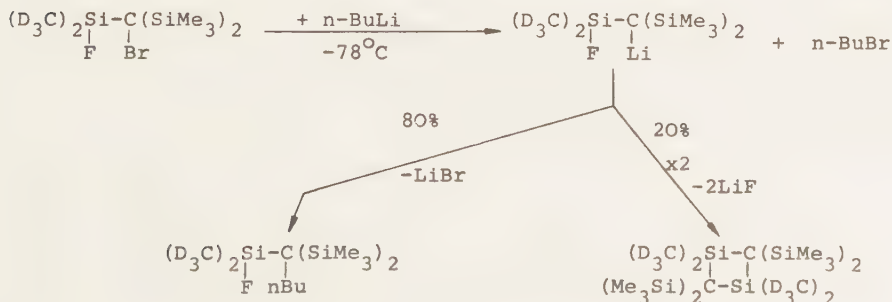
Anm.: Vermutlich bedingt durch etwas PhLi-Überschuß und Hydrolyse beim Abfüllen des NMR-Rohres.

Versuch 2: Umsetzung von Bis(trideuteromethyl)fluorsilyl-
bis(trimethylsilyl)brommethan $(D_3C)_2FSiCBr(SiMe_3)_2$
mit n-Buthyllithium in Et₂O bei -78°C

Zu einer Lösung von 0,015 g (0,047 mmol) $(D_3C)_2FSiCBr(SiMe_3)_2$ in 15 ml Et₂O tropft man bei -78°C 0,029 mmol (0,047 mmol) n-Buthyllithium (1,6 molar in Hexan) in 5 ml Et₂O unter Rühren zu. Man läßt dann bis auf -10°C auftauen und zieht bei dieser Temperatur alle flüchtigen Bestandteile am ÖV ab. Anschließend nimmt man, ebenfalls bei -10°C, mit 2 ml Et₂O auf, läßt auf Raumtemperatur kommen und füllt von der so erhaltenen Reaktionslösung eine ¹H-NMR-Probe ab. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt folgende Signale (ppm, i-TMS, Lsm.: Et₂O):

chem. Verschiebung	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
0,135 (d, J=0,5; 2SiMe ₃);	$(D_3C)_2Si-C(SiMe_3)_2$ F nBu	80	Vgl. mit Lit. 4
0,239 (s, 4SiMe ₃);	$(D_3C)_2Si-C(SiMe_3)_2$ (Me ₃ Si) ₂ C-Si(CD ₃) ₂	20	Vgl. mit Lit. 1

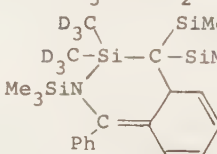
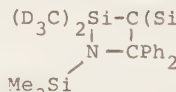
Ergebnis: Die Umsetzung von $(D_3C)_2FSiCBr(SiMe_3)_2$ mit n-BuLi bei -78°C in Et₂O führt zu vollständiger Metallisierung, wobei anschließend - bei höherer Temperatur - neben LiF-Eliminierung Substitution von $(D_3C)_2FSiCLi(SiMe_3)_2$ an nBuBr stattfindet. ^{Anm.)}



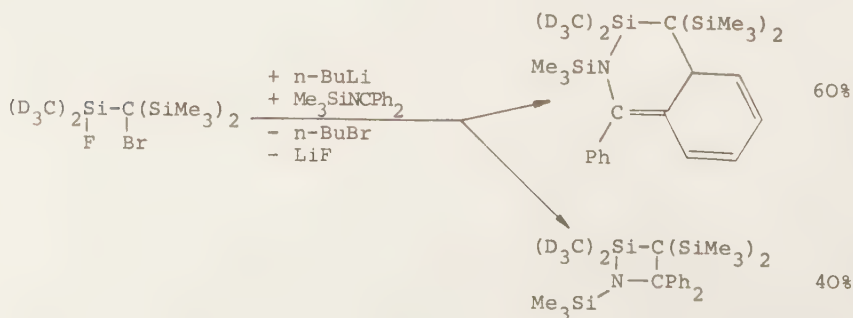
Anm.: Aus oben angegebenem ¹H-NMR-Spektrum geht hervor, daß im Zuge dieser Reaktion noch keine Methylgruppenwanderung am Si-C-Gerüst stattfindet (stets intakte Me₃Si-Gruppen, vgl. Versuch 1).

Versuch 3: Umsetzung von Bis(trideuteromethyl)fluorsilyl-
bis(trimethylsilyl)brommethan $(D_3C)_2FSiCBr(SiMe_3)_2$
mit n-Butyllithium in Gegenwart von N-Trimethyl-
silyl-benzophenonimin $Me_3SiNCPh_2$ bei $-78^\circ C$

Eine Lösung von 0,14 g (0,44 mmol) $(D_3C)_2FSiCBr(SiMe_3)_2$ in 15 ml Et_2O wird unter Rühren bei $-78^\circ C$ mit 0,27 ml (0,44 mmol, 1,6 molar in Hexan) n-BuLi - verdünnt mit 2 ml Et_2O - versetzt. Anschließend zieht man im ÖV alle flüchtigen Bestandteile des Reaktionsgemisches ab, wobei die Temperatur der Mischung $0^\circ C$ nicht übersteigt. Man kühlt erneut auf $-78^\circ C$, tropft langsam (ca. 15 Minuten) eine Mischung aus 0,25 ml (1,0 mmol, etwa doppelter Überschuß) $Me_3SiNCPh_2$ und 10 ml Et_2O zu und läßt auf Raumtemperatur kommen. Ein 1H -NMR-Spektrum der Lösung zeigt folgende Signale (90 MHz, ppm, i-TMS, Et_2O , Silylbereich):

chem. Verschiebung	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
-0,033 (s, $SiMe_3$);	$Me_3SiNCPh_2$	55	Lit. 47
0,107 (s, $NSiMe_3$),		27	Vgl. mit Lit. 3
-0,102 (s, $SiMe_3$),			
0,357 (s, $SiMe_3$);			
-0,120 (s, $2SiMe_3$),		18	Vers. 2.4.3.
-0,011 (s, $SiMe_3$),			
0,625 (s, Me_2Si);			

Ergebnis: Die Umsetzung von $(D_3C)_2FSiCBr(SiMe_3)_2$ mit n-BuLi in Gegenwart von $Me_3SiNCPh_2$ in Et_2O bei $-78^\circ C$ führt in quantitativer Ausbeute zu [2+4]- bzw. [2+2]-Cycloaddukten im bekannten ³⁾ Mengenverhältnis:



3.2. Thermolyse von 2,2-Bis(trideuteromethyl)-4,4-diphenyl-1,3,3-tris(trimethylsilyl)-1-aza-2-silacyclobutan

Versuch 4 a) Thermolyse von 2,2-Bis(trideuteromethyl)-4,4-diphenyl-1,3,3-tris(trimethylsilyl)-1-aza-2-silacyclobutan bei 80°C in Bz

8 mg (17,0 μ mol) des Azasilacyclobutans werden - in Benzol gelöst - in einem abgeschmolzenen NMR-Rohr bei 80°C im Trockenschrank erhitzt. Nach 90 Stunden wird ein ^1H -NMR-Spektrum aufgenommen. Es zeigt folgende Signale (90 MHz, ppm, i-TMS, Bz):

chem. Verschiebung	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
0,0 (s, 2SiMe ₃), 0,070 (s, SiMe ₃);	$(\text{D}_3\text{C})_2\text{Si}-\underset{\text{Me}_3\text{Si}}{\underset{\text{N}-\text{CPh}_2}{\text{C}}}(\text{SiMe}_3)_2$	70	Vers. 2.3.6.
0,125 (s, SiMe ₃);	$\text{Me}_3\text{SiN}=\text{CPh}_2$	20	Lit 47
0,212 (s, 4SiMe ₃), -0,443 (s, 2H);	$[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{HCSi}(\text{CD}_3)_2]_2\text{O}$	10	Vgl. mit Lit.1

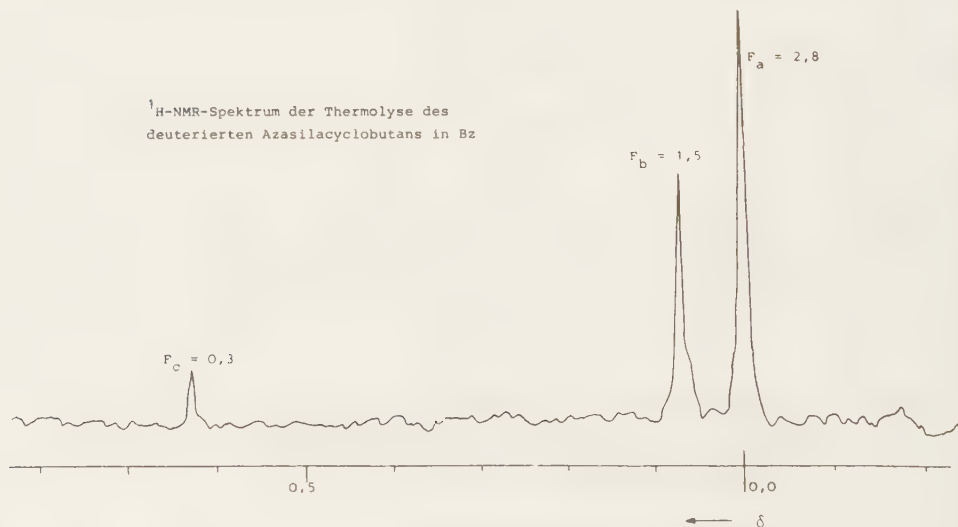
Ergebnis: Der Versuch zeigt, daß, abgesehen von der 30%igen, ansatzgröÙebedingten Hydrolyse das Azasilacyclobutan über einen langen Zeitraum auf 80°C erhitzt werden kann, ohne daß eine, am ^1H -NMR-Spektrum ersichtliche Methylgruppenwanderung einsetzt.

Versuch 4 b) Thermolyse von 2,2-Bis(trideuteromethyl)-4,4-diphenyl-1,3,3-tris(trimethylsilyl)-1-aza-2-silacyclobutan in Benzol bei 120°C

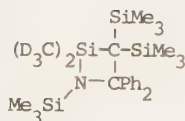
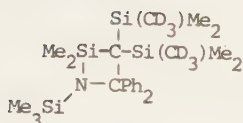
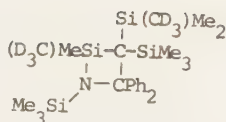
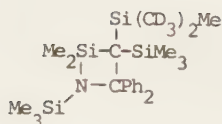
In einem abgeschmolzenen NMR-Rohr werden 10 mg (21,0 μ mol) des Azasilacyclobutans aus Kap. 2.3.6. - in 0,4 ml Bz gelöst - 6 Stunden lang im Trockenschrank auf 120°C erhitzt. Danach wird ein ^1H -NMR-Spektrum (90 MHz) aufgenommen, welches folgende Signale (ppm, i-TMS) zeigt:

chem. Verschiebung	Peakflächen cm ²	Zuordnung	Charakterisierung
0,0 (s, SiMe) <u>a</u>	2,8	$\underline{c}$ $\text{Si}(\text{CD}_3)_2\text{Me}$	2.3.6.
0,070 (s, SiMe ₃) <u>b</u>	1,5	$\text{Me}_2\text{Si}-\underset{\text{N}-\text{CPh}_2}{\underset{\text{C}}{\text{C}}}-\text{SiMe}_3$ <u>a</u>	2.3.6.
0,632 (s, SiMe) <u>c</u>	0,3	Me_3Si <u>b</u>	Lit. 3

Auswertung: Das Auftreten eines Protonenresonanzsignals bei $\delta = 0,632$ spricht - ebenso wie das Abweichen des gewohnten 2:1-Flächenverhältnisses (vgl. Kap. 2.3.6.) der Signale bei $\delta = 0,0$ bzw. $0,07$ - für eine bei 120°C erfolgende Methylgruppenwanderung am Si-C-Gerüst. Nimmt man eine statistische Verteilung der wanderungsfähigen zwei CD_3 - und sechs CH_3 -Gruppen am Si-C-Gerüst des deuterierten Azasilacyclobutans an, so sollte sich die Peakfläche des N-SiMe₃-Signals (F_b) im ^1H -NMR-Spektrum zu $F_b = \frac{1}{2}(F_a + F_c)$ ergeben. Entsprechend oben angegebener Peakflächen also zu $\frac{1}{2}(2,8 + 0,3) = 1,55 \approx 1,5$, was eine vollständige statistische Verteilung der CD_3 - bzw. CH_3 -Gruppen bei den im Versuch beschriebenen Reaktionsbedingungen wahrscheinlich macht (vgl. Abb.).



Ergebnis: Die Thermolyse von 2,2-Bis(trideuteromethyl)-4,4-diphenyl-1,3,3-tris(trimethylsilyl)-1-aza-2-silacyclobutan bei 120°C in Benzol führt zu einer statistischen Verteilung von wanderungsfähigen CD_3 - bzw. CH_3 -Gruppen am Si-C-Gerüst, so daß folgende deuterierte Azasilacyclobutane entstehen:



Versuch 5: Thermolyse von 2,2 -Bis(trideuteromethyl)-4,4-diphenyl-1,3,3-tris(trimethylsilyl)-1-aza-2-silacyclobutan in Deuterobenzol in Gegenwart von Azido-tri-tert.butylsilan

6 mg (12,8 μmol) des deuterierten Azasilacyclobutans werden zusammen mit 6 mg (27,0 μmol , 5% Überschuß) $^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ - gelöst in 0,4 ml C_6D_6 - in einem abgeschmolzenen NMR-Rohr 50 Stunden lang auf 92°C erhitzt. Ein ^1H -NMR-Spektrum (90 MHz, ppm, i-TMS) zeigt folgende Signale:

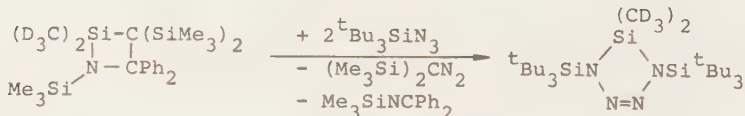
chem. Verschiebung	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
0,128 (s, SiMe_3);	$\text{Me}_3\text{SiNCPh}_2$	95	Lit. 47
0,069 (s, 2SiMe_3);	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$	95	Lit. 24
0,0 (s, 2SiMe_3);	$(\text{D}_3\text{C})_2\text{Si}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$	5	Vers. 2.3.6.
0,072 (s, SiMe_3);	$ \begin{array}{c} \\ \text{N}-\text{CPh}_2 \\ \\ \text{Me}_3\text{Si} \end{array} $		
1,240 (s, $2\text{Si}^t\text{Bu}_3$);	$ \begin{array}{c} (\text{CD}_3)_2 \\ \\ \text{Si} \\ / \quad \backslash \\ ^t\text{Bu}_3\text{SiN} \quad \text{NSi}^t\text{Bu}_3 \\ \backslash \quad / \\ \text{N}=\text{N} \end{array} $	95	Lit. 24
1,047 (s, Si^tBu_3);	$^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$	10 (Überschuß +5%)	Lit. 24

Nach Öffnen des NMR-Rohres werden alle flüchtigen Bestandteile (C_6D_6 , $(Me_3Si)_2CN_2$, $Me_3SiNCPH_2$, tBu_3SiN_3) bis $70^\circ C/HV$ abgezogen, der Rückstand in ca. 0,2 ml Pe aufgenommen und in diesem Lösungsmittel im NMR-Rohr umkristallisiert. Ein 1H -NMR-Spektrum der so erhaltenen farblosen Kristalle von Silatetrazolin in C_6D_6 zeigt folgendes Signal (ppm, i-TMS):

chem. Verschiebung	Zuordnung	Charakterisierung
1,237 (s, $2Si^tBu_3$)	$ \begin{array}{c} (CD_3)_2 \\ \\ Si \\ / \quad \backslash \\ tBu_3SiN \quad NSi^tBu_3 \\ \backslash \quad / \\ N=N \end{array} $	Lit. 24

Ergebnis: Wie im Versuch 4a, so kann man auch bei diesem Experiment 1H -NMR-spektroskopisch zeigen, daß die quantitative Umwandlung des deuterierten Azasilacyclobutans in ein deuteriertes Silatetrazolin ohne Methylgruppenwanderung am Si-C-Gerüst erfolgt:

Lit. 24



Versuch 6: Kinetik der Methylgruppenumlagerung von 1,1-Bis(trideuteromethyl)-2,2-bis(trimethylsilyl)-1-silaethen $(D_3C)_2Si=C(SiMe_3)_2$ bei $120^\circ C$

Je 6 mg (12,8 μ mol) des deuterierten Azasilacyclobutans werden, gelöst in je 0,4 ml C_6D_6 in 4 abgeschmolzenen NMR-Rohren 35, 70, 140 und 360 Minuten lang auf $120^\circ C$ erhitzt. Anschließend werden die Proben geöffnet, mit je 6 mg (27,0 μ mol, 5% Überschuß) tBu_3SiN_3 und je 0,4 ml C_6D_6 versetzt. Die vier so bereiteten Proben werden abgeschmolzen, 50 Stunden lang auf $92^\circ C$ erhitzt und nach im Versuch 5 beschriebener Weise aufgearbeitet. Diese Proben werden zusammen mit der aus Versuch 5 einer massenspektrometrischen Untersuchung unterzogen. Die in nachfolgender Tabelle angegebenen Massenzahlen beziehen sich auf die $\frac{m}{z}$ -Werte folgender Fragmente des Silatetrazolins:

214 (für $\text{Me}_2\text{SiNSi}^t\text{Bu}_2^+$)

217 (für $(\text{D}_3\text{C})\text{MeSiNSi}^t\text{Bu}_2^+$)

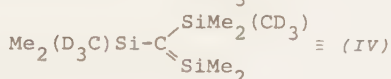
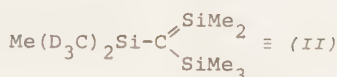
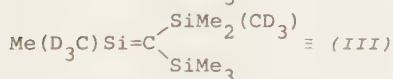
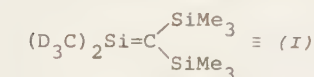
220 (für $(\text{D}_3\text{C})_2\text{SiNSi}^t\text{Bu}_2^+$)

Massenspektren 70 eV:

Umlagerungs- bedingungen Zeit/Temp.	Prozentale Intensitäten der Peaks bei $\frac{m}{z}$:		
	214	217	220*
	(\Sigma \% = 100 \%)		
0' / 120°C	0	0	100
35' / 120°C	49	9	42
70' / 120°C	66	13	21
140' / 120°C	66	24	10
360' / 120°C	52	42	6
Statistische Ver- teilung ($t \rightarrow \infty$, ber.)	53	43	4

* Die angegebenen Werte stellen Intensitätsverhältnisse dar, die - korrigiert um Intensitätsverhältnisse beim Ausgangsspektrum - in ihrer Summe 100% ergeben.

Auswertung: Bei der Thermolyse des deuterierten Azasilacyclobutans treten folgende, durch Methylgruppenwanderung entstehende, valenzisomere Verbindungen auf Lit.9):



Die zeitliche Änderung der jeweils vorhandenen Formen I - IV wird durch Derivatisierung als Silatetrazolin massenspektrometrisch ermittelt, wobei zu beachten ist, daß man bei dieser Methode zwischen II und IV nicht unterscheiden kann - ihr aktueller prozentualer Anteil also immer als Summe II + IV angegeben wird. Im folgenden Diagramm (Fig.: 6) sind diese zeitlichen Änderungen wiedergegeben. Eine graphische Auswertung ergibt für die Halbwertszeit des Vorganges I $\rightarrow$ II (1. Umlagerungsstufe) einen Wert von ca. 30 Minuten. Dazu ist es allerdings notwendig, den zeitlichen Verlauf des

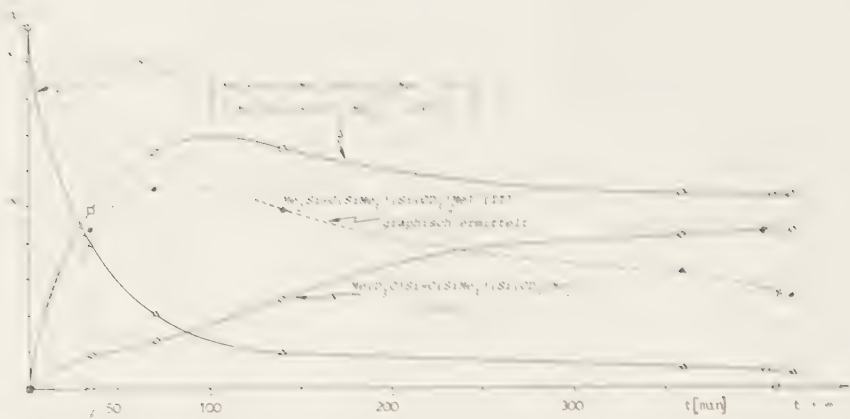


Fig.: Umlagerung von $(D_3C)_2Si=C(SiMe_3)_2$ bei $120^\circ C$ in C_6D_6 (experimentell ermittelt)

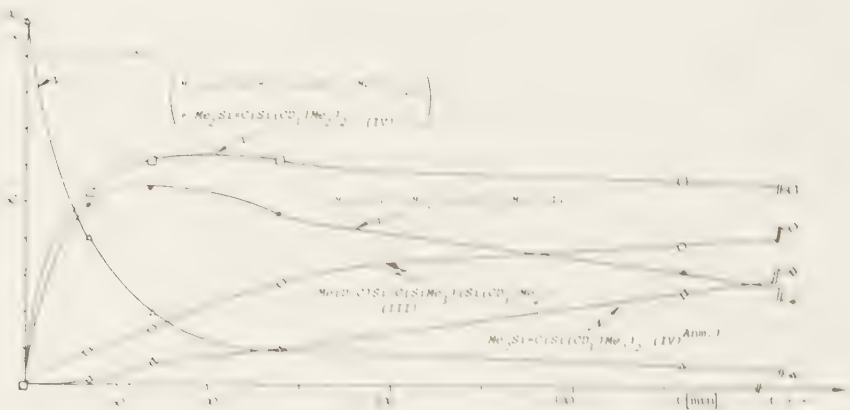


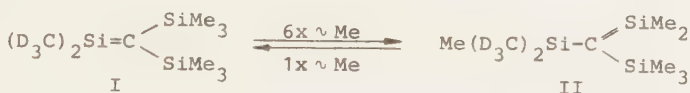
Fig.: 7 Umlagerung von $(D_3C)_2Si=C(SiMe_3)_2$ (theoretisch berechnet)

Anm.: Die zeitliche Änderung der umgelagerten Verbindung $Me_2Si=C(Si(CD_3)_2Me)_2$ (IV) ist in Fig. 6 nicht wiedergegeben, da ihr Beitrag für die Bestimmung der Halbwertszeit für die Umlagerung $I \rightarrow II$ sehr gering ist (vgl. Fig.: 7).

prozentualen Anteils von II graphisch darzustellen, was durch Vergleich mit einem theoretisch berechneten Diagramm (vgl. Fig.: 7) - welches die Zuordnung eines definierten Verhältnisses II:IV zu jedem Punkt der Kurve II+IV erlaubt - gelingt.

Die Berechnung der statistischen Verteilung aller denkbaren Formen des deuterierten Silaethens I-IV (vgl.

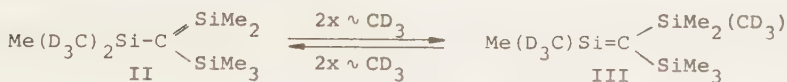
Versuch 4b) beruht auf folgenden Überlegungen:



I → II mit 6 möglichen CH₃-Wanderungen und
II → I mit nur einer möglichen CH₃-Wanderung

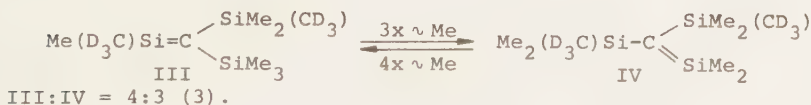
$$\text{I:II} = 1:6 \quad (1)$$

analog:



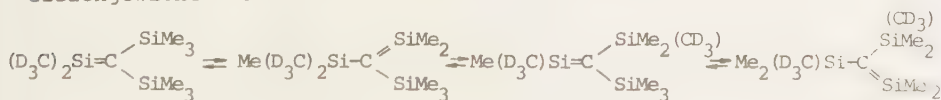
$$\text{II:III} = 1:2 \quad (2)$$

und:



Setzt man die statistische Häufigkeit für I willkürlich = 1, so ergibt sich aus den Gleichungen (1) - (3): I : II : III : IV = 1 : 6 : 12 : 9 oder, da II und IV massenspektrometrisch ununterscheidbar sind: I : (II + IV) : III = 1 : 15 : 12 = 3,6% : 53,6% : 42,8%.

Ergebnis: Bei der Thermolyse des 2,2-Bis(trideuteromethyl)-4,4-diphenyl-1,3,3-tris(trimethylsilyl)-1-aza-2-silacyclobutans bei 120°C in C₆D₆ tritt eine Gerüstumlagerung des im Gleichgewicht freiwerdenden Silaethens auf:



wobei die Halbwertszeit für einen Umlagerungsschritt
ca. 30 Minuten beträgt Lit.9).

3.3. Reaktivität von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$

3.3.1. Insertionsreaktionen von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ in Element- Wasserstoff-Bindungen

Versuch 7: Thermolyse von 2,2-Dimethyl-4,4-diphenyl-1,3,3-
tris(trimethylsilyl)-1-aza-2-silacyclobutan in
Gegenwart verschiedener Alkohole R-H
(R = MeO-, EtO-, i-PrO-, ^tBuO-, nPeO-, c-HexO-,
PhO-, PhS-) in Et_2O bei 100°C

In abgeschmolzenen NMR-Rohren werden je 0,2 g (0,42 mmol)
Azasilacyclobutan, gelöst in je 0,5 ml Et_2O , zusammen mit
ca. 1,2 mmol (etwa doppelter Überschuß) der jeweiligen
Alkohole 5 Stunden lang erhitzt. Danach werden ^1H -NMR-Spektren
angefertigt, die Röhrchen geöffnet und alles Flüchtige am
HV bei Raumtemperatur abgezogen. Sodann überführt man die
NMR-Rohrinhalte in kleine Kolben, unterwirft sie fraktio-
nierenden Fifiedestillationen, wobei HNCPH_2 (Kp.: > 120°C/HV)
zurückbleibt und charakterisiert die jeweiligen Insertions-
produkte von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ in R-H (Alkoxidimethylsilyl-
bis(trimethylsilyl)methane)^{Anm.}. (S. nächste Seite)

Ergebnis: Die Versuche zeigen, daß das bei 100°C aus dem
Azasilacyclobutan freigesetzt Silaethen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ rasch
und quantitativ mit Alkoholen des Typs R-H (R = MeO-, EtO-,
i-PrO-, ^tBuO-, n-PeO-, c-HexO-, PhO- und PhS-) nach der
Gleichung:



Anm.: Die bei den quantitativ verlaufenden Reaktionen
jeweils mit entstehenden Verbindungen HNCPH_2 und RSiMe_3
sind im Folgenden nicht berücksichtigt.

Charakterisierung der Alkoxydimethylsilyl-bis(trimethylsilyl)methane:

Kenndaten der Verbindungen des Typs $\text{Me}_2\text{Si}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$
 $\text{R} \quad \text{H}$

R	Mol.-Gew. (M ⁺ /70ev) ^{c)}	Kp./HV	¹ H-NMR (90 MHz, i-TMS, Silylbereich) δ										Analysen	
			Et ₂ O			Bz								
			s, CH	s, 2Me ₃ Si	s, Me ₂ Si	s, CH	s, 2Me ₃ Si	s, Me ₂ Si	%C		%H			
									ber.	gef.	ber.	gef.		
MeO- a)	248,6 (248)	40°C	-0,532	0,116	0,167	-0,551	0,171	0,155	48,31	47,96	11,35	11,19		
EtO-	262,6 (262)	42°C	-0,564	0,131	0,156	-0,549	0,195	0,177	50,30	49,05	11,52	10,37		
i-PrO-	276,7 (276)	55°C	-0,611	0,131	0,179	-0,564	0,198	0,162	52,10	51,43	11,66	10,37		
^t BuO-	290,7 (290)	60°C	-0,698	0,140	0,254	-0,550 ^{b)}	0,142 ^{b)}	0,250 ^{b)}	53,71	52,98	11,79	10,63		
n-PeO-	304,7 (304)	70°C	-0,570	0,127	0,160	-0,558	0,200	0,187	55,19	54,53	11,91	11,28		
c-HexO-	316,7 (316)	75°C	-0,613	0,142	0,178				56,89	56,04	11,46	10,87		
PhO- a)	310,7 (310)	90°C	-0,339	0,186	0,303	-0,401	0,195	0,264	57,99	56,48	9,73	9,36		
PhS-	326,7 (326)	85°C	-0,418	0,203	0,278	-0,442	0,222	0,293	55,14	54,75	9,26	8,35		

a) Charakterisierung durch Vergleich mit authentischer Probe ¹⁾.

b) Lösungsmittel: Pentan.

c) Charakteristisch für die sonst wenig aussagekräftigen Massenspektren (70 eV) ist das Auftreten eines stets intensiven (>70%) Peaks bei $\frac{m}{z} = (\text{M}-15)^+$, neben einem in seiner Intensität immer geringen (<5%) Peak bei $\frac{m}{z} = \text{M}^+$.

Versuch 8: Thermolyse von 2,2-Dimethyl-4,4-diphenyl-1,3,3-tris(trimethylsilyl)-1-aza-2-silacyclobutan mit MeOH und MeOD im Verhältnis 1 : 5 : 5 in Et₂O bei 100°C

In einem abgeschmolzenen NMR-Rohr werden 0,04 g (80 µmol) Azasilacyclobutan gelöst in 0,4 ml Et₂O - zusammen mit 17,3 µl (430 µmol) MeOH, 17,3 µl (430 µmol) MeOD, 7,3 µl (80 µmol) Benzol d₆ und 7,3 µl (69 µmol) Toluol ^{Anm.)} 5 Stunden lang auf 100°C erhitzt. Man läßt die Probe auf Raumtemperatur kommen und fertigt ¹H- bzw. ²H-NMR-Spektren an.

Auswertung:

¹H-NMR-Spektrum (90 MHz, Et₂O, i-TMS, ppm):

chem. Verschiebung	Zuordnung	Menge (µmol)	Charakterisierg.
-0,532 (s, H-C),	$\begin{array}{c} \text{Me}_2\text{Si}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \\ \quad \\ \text{MeO} \quad \text{H} \end{array}$	41	Lit. 1
0,122 (s, 2Me ₃ Si),			
0,172 (s, Me ₂ Si);			
0,053 (s, Me ₃ Si);	Me ₃ SiOMe *	80	vgl. mit authent. Probe
2,284 (s, H ₃ CPh);	Toluol	69	-

* entsteht durch Methanolyse von Me₃SiNCPh₂

Die Angaben über die µmol-Mengen ergeben sich durch Vergleich der ¹H-NMR-Resonanzsignalflächen bei δ = 0,532 bzw. 2,284 - normiert auf 1 Proton - unter Berücksichtigung der eingesetzten Menge an Toluol.

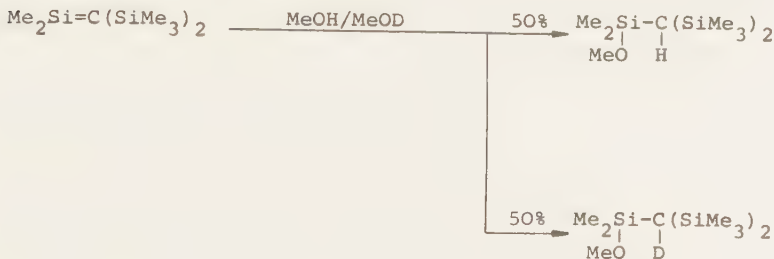
²H-NMR-Spektrum { ¹H } (90 MHz, Et₂O, i-C₆D₆, ppm):

chem. Verschiebung	Zuordnung	Menge (µmol)	Charakterisierg.
-10,077 (s, D-C);	$\begin{array}{c} \text{Me}_2\text{Si}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \\ \quad \\ \text{MeO} \quad \text{D} \end{array}$	40	vgl. mit authent. Probe
-4,508 (s, OMe);			
0,0 (s, C ₆ D ₆);	C ₆ D ₆	80	-

Wie oben ergeben sich auch hier die Angaben der µmol-Mengen durch Normierung und Vergleich der Signalflächen bei δ = 10,077 und 0,0.

Anm.: Die Zugabe definierter Mengen an C₆D₆ und Toluol dient dazu, um bei ²H- bzw. ¹H-NMR-Messungen die genauen Mengen an MeOD- bzw. MeOH-Einschiebungsprodukt zu bestimmen.

Ergebnis: Der experimentelle Befund, daß die Verbindungen $\text{Me}_2(\text{MeO})\text{SiCH}(\text{SiMe}_3)_2$ und $\text{Me}_2(\text{MeO})\text{SiCD}(\text{SiMe}_3)_2$ in etwa gleichen molaren Mengen (41 bzw. 40 μmol) entstehen, macht wahrscheinlich, daß bei der Insertionsreaktion von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ in MeOH bzw. MeOD kein Isotopeneffekt auftritt - der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion also keine Protonen- bzw. Deuteriumübertragung ist.



Versuch 9: Thermolyse von 2,2-Dimethyl-4,4-diphenyl-1,3,3-tris(trimethylsilyl)-1-aza-2-silacyclobutan in Gegenwart von CD_3OD und CH_3OH im Verhältnis 1 : 3,6 : 3,6 Et_2O bei 100°C

13 mg (28 μmol) des Azaisilacyclobutans werden - gelöst in 0,2 ml Et_2O - zusammen mit 0,2 ml (100 μmol , 0,5 ml in Et_2O) CD_3OD und 0,2 ml (100 μmol , 0,5 ml in Et_2O) CH_3OH in einem abgeschmolzenen NMR-Rohr 5 Stunden lang auf 100°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das NMR-Rohr geöffnet, der Inhalt in einen 5 ml Kolben überführt, im ÖV alles Flüchtige abgezogen und der Rest über einen Ganzglaseinlaß in ein Massenspektrometer eingebracht. Zuvor wird noch ein Massenspektrum des eingesetzten $\text{CD}_3\text{OD}/\text{CH}_3\text{OH}$ -Gemisches in Et_2O angefertigt.

Auswertung:

a) Massenspektrum (70 eV) des $\text{CD}_3\text{OD}/\text{CH}_3\text{OH}$ -Gemisches:

$\frac{m}{z}$	Zuordnung	rel. Intensität (%)
35	$(\text{CD}_3\text{OH})^+$ Anm.)	100
36	$(\text{CD}_3\text{OD})^+$	80

Bedingt durch Hydrolyse wurde also ein Gemisch von CH_3OH :

CH_3OD : CD_3OH : CD_3OD im Verhältnis 100 : 80 : 100 : 80 eingesetzt^{Anm.)}

b) Massenspektrum (70 eV) des Reaktionsgemisches:

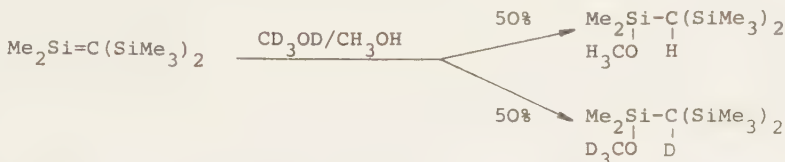
$\frac{m}{z}$	Zuordnung	rel. Intensität (%)
233	$(\text{Me}_2(\text{OCH}_3)\text{SiCHSi}_2\text{Me}_5)^+$	87
234	$(\text{Me}_2(\text{OCH}_3)\text{SiCDSi}_2\text{Me}_5)^+$	90
236	$(\text{Me}_2(\text{OCD}_3)\text{SiCHSi}_2\text{Me}_5)^+$	100
237	$(\text{Me}_2(\text{OCD}_3)\text{SiCDSi}_2\text{Me}_5)^+$	92

Isotopenmuster berechnet (unter Berücksichtigung von einem Deuteriumsverlust durch Hydrolyse mit der Gewichtung 0,80):

$\frac{m}{z}$	rel. Intensitäten (%)	
	gef.	ber.
233	87	86,7
234	90	90,8
236	100	100,0
237	92	93,5

Anm.: Die eingesetzten Alkohole CD_3OD und CH_3OH bilden durch Protonen- (bzw. Deuterium-)Wanderungen ein Gemisch aus CH_3OH , CH_3OD , CD_3OH , CD_3OD im oben angegebenen Mengenverhältnis, wobei es unter der Voraussetzung der gleichwahrscheinlichen Hydrolysierbarkeit von CH_3OD und CD_3OD zu CH_3OH und CD_3OH genügt, im Massenspektrum die nicht durch Et_2O -Fragmente verdeckten Ionen CD_3OH^+ und CD_3OD^+ zu bestimmen.

Ergebnis: In guter Übereinstimmung mit theoretischen Überlegungen Anm.1) läßt sich bei der Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ mit CD_3OD bzw. CH_3OH kein Isotopeneffekt feststellen:



Versuche 10 bis 17: Thermolyse von 2,2-Dimethyl-4,4-diphenyl-1,3,3-tris(trimethylsilyl)-1-aza-2-silacyclobutan in Gegenwart verschiedener Paare sterisch unterschiedlich anspruchsvoller Alkohole in Et_2O bei 100°C

Die Konkurrenzreaktionen werden in der Weise durchgeführt, daß in sieben NMR-Rohren jeweils 0,1 g (0,21 mmol) Aza-silacyclobutan 0,5 ml Et_2O gelöst und geeignete (d.h. im ^1H -NMR-Spektrum unterscheidbare; siehe Versuch 7) Paare von Alkoholen (1 mmol, ca. 5-fache Menge von jedem einzelnen) zugegeben werden Anm.2). Man schmilzt die NMR-Rohre ab, thermolysiert sie 12 Stunden lang bei 100°C , läßt auf Raumtemperatur kommen und bestimmt die jeweiligen Ausbeuteverhältnisse ^1H -NMR-spektroskopisch.

Im einzelnen werden folgende Paare von Alkoholen zusammen mit dem Azasilacyclobutan thermolysiert, wobei genau darauf zu achten ist, daß die jeweiligen Alkohole eines Paares in gleichem stöchiometrischen Verhältnis eingesetzt sind.

Versuche:

- 10: $t\text{BuOH}/\text{MeOH}$; 11: $t\text{BuOH}/\text{EtOH}$; 12: $t\text{BuOH}/i\text{-PrOH}$;
13: $t\text{BuOH}/\text{PhOH}$; 14: $i\text{-PrOH}/n\text{PeOH}$; 15: $i\text{-PrOH}/c\text{-HexOH}$;
16: PhOH/PhSH ; 17: $t\text{BuOH}/\text{PhSH}$.

Auswertung: Unter der Annahme, daß bereits gebildete Insertionsprodukte von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ in die Alkohole R-H nicht mit noch vorhandenen Alkoholen $\text{R}'\text{-H}$ der jeweiligen Paare zu Insertionsprodukten des Typs $\text{Me}_2\text{R}'\text{SiCH}(\text{SiMe}_3)_2$

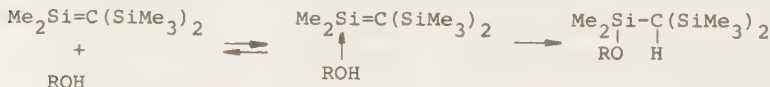
Anm.1 Alternativ zu Versuch 8 wird hier ein Massenspektrometer zum quantitativen Nachweis der gebildeten Reaktionsprodukte verwendet.

Anm.2: Der relativ große Überschuß wird deshalb gewählt, um eine Verfälschung der Konkurrenzsituationen durch Abnahme der Konzentration des reaktiveren Alkohols gering zu halten.

reagieren ^{Anm.1)}, ergibt sich folgende Reaktivitätsreihe: ^{Anm.2)}

MeOH	>	EtOH	>	i-PrOH	>	^t BuOH	>>	n-PeOH	>	c-HexOH	>	PhSH	>	PhOH
100		65		50		33		8		4		1,3		1

Ergebnis: Es liegt der Schluß nahe, daß für die Reaktivität der Alkohole deren Acidität (vgl. hierzu Versuche 8 und 20 sowie etwa die Alkohole PhOH und MeOH) keine wesentliche Rolle spielt, sondern daß vielmehr Basizität und sterische Abschirmung geschwindigkeitsbestimmend für eine nucleophile Addition der Alkohole an $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ nach der Gleichung:



sind Lit. 15). Die oben angegebene Reaktivitätsreihe weist das Silaethen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ als relativ selektiv reagierendes Elektrophil aus.

Versuch 18: Thermolyse von 2,2-Dimethyl-4,4-diphenyl-1,3,3-tris(trimethylsilyl)-1-aza-2-silacyclobutan in Gegenwart von Essigsäure in Et₂O bei 100°C

In einem abgeschmolzenen NMR-Rohr werden 0,1 g (0,21 mmol) Azasilacyclobutan und 35 µl (0,63 mmol, 3-fache Menge) HOAc - gelöst in 0,5 ml Et₂O - bei Raumtemperatur ¹H-NMR-spektroskopisch vermessen. Das Spektrum zeigt keine Veränderung des Ausgangsstoffes (siehe Vers. 2.4.3.) - d.h. bei Raumtemperatur (1 Tag) wird das Azasilacyclobutan nicht von Essigsäure angegriffen. Man erhitzt nun die

Anm.1) Daß dies nicht der Fall ist, wurde in gesonderten Versuchen durch 24-stündiges Erhitzen von $\text{Me}_2(\text{}^t\text{BuO})\text{SiCH}(\text{SiMe}_3)_2$ bzw. $\text{Me}_2(\text{PhO})\text{SiCH}(\text{SiMe}_3)_2$ mit 10-fachem Überschuß an MeOH auf 100°C nachgewiesen. Ferner ergibt ein mehrere Tage längeres Erhitzen der oben angegebenen Reaktionspaare $\text{Me}_2\text{RSiCH}(\text{SiMe}_3)_2 / \text{Me}_2\text{R}'\text{SiCH}(\text{SiMe}_3)_2$ keine Änderung der beschriebenen Produkt- ausbeuten.

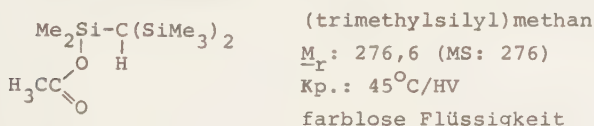
Anm.2) vgl. hierzu: N.Wiberg, J.Organomet.Chem. 273, (1984) 162.

Probe 5 Stunden lang auf 100°C und fertigt nach dem Abkühlen wiederum ein ¹H-NMR-Spektrum an. Es zeigt folgende Signale (90 MHz, Et₂O, i-TMS, ppm):

chem. Verschiebung	Zuordnung	Ausbeute (%)
-0,187 (s, H-C), 0,147 (s, 2Me ₃ Si), 0,355 (s, Me ₂ Si), 1,962 (s, H ₃ C-);	$\begin{array}{c} \text{Me}_2\text{Si}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \\ \\ \text{MeCOO} \quad \text{H} \end{array}$	100
0,238 (s, Me ₃ Si), verd.;	MeCOOSiMe ₃ Anm)	100

Man öffnet das NMR-Rohr, zieht bei Raumtemperatur/ÖV alles Flüchtige ab und destilliert bei 45°C/HV Acetoxy-dimethylsilyl-bis(trimethylsilyl)methan als farblose Flüssigkeit. Ausbeute: 0,17 g (0,6 mmol, 95% d. Theorie).

Charakterisierung von Acetoxy-dimethylsilyl-bis-



$\underline{M}_r$: 276,6 (MS: 276)

Kp.: 45°C/HV

farblose Flüssigkeit

Analysen:	%C	%H	$\underline{M}_r$
ber.	45,93	10,20	276,6
gef.	47,76	9,90	276 (MS)

¹H-NMR-Spektren (90 MHz, i-TMS, ppm)

Lösungsmittel	chem. Verschiebung
Et ₂ O	-0,187 (s, H-C); 0,147 (s, 2Me ₃ Si); 0,355 (s, Me ₂ Si); 1,962 (s, H ₃ C-)
Bz	0,222 (s, H-C); 0,117 (s, 2Me ₃ Si); 0,397 (s, Me ₂ Si); 1,883 (s, H ₃ C-)
THF	0,333 (s, H-C); 0,147 (s, 2Me ₃ Si); 0,355 (s, Me ₂ Si); verdeckt

Anm.: Charakterisierung durch Vergleich mit authentischer Probe Lit. 57).

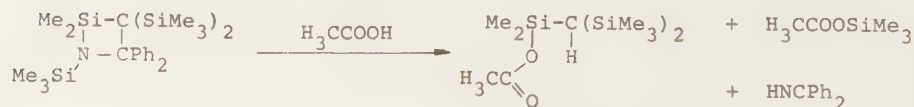
Massenspektrum (70 eV)

$\frac{m}{z}$	relative Intensität	wahrscheinliches Fragment
261	71	$(M-15)^+$
219	100	$(Me_2HOSiCHSi_2Me_5)^+$
203	23	$(MeHOSiCSi_2Me_5)^+$
187	10	$(OSiCSi_2Me_5)^+$
133	11	$(Me_3SiOAc)^+$
131	17	$(HOSiCHSiMe_3)^+$
129	27	$(MeOSiCSiMe_2)^+$
117	30	$(Me_2SiOAc)^+$
85	13	$(CSiMe_3)^+$
75	30	$(Me_2SiOH)^+$
73	86	$(Me_3Si)^+$
59	35	$(AcO)^+$
45	28	$(HCO_2)^+$
43	61	$(MeCO)^+$

Metastabile Peaks

m^* gef.	m^* ber.	mögl. Zerfallsschritt	elim. Neutralteilchen
184,0	183,8	$261^+ - 42 \rightarrow 219^+$	H_2CCO
188,0	188,2	$219^+ - 16 \rightarrow 203^+$	MeH
172,5	172,3	$203^+ - 16 \rightarrow 187^+$	MeH
48,0	48,1	$117^+ - 42 \rightarrow 75^+$	H_2CCO

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Azasilacyclobutan mit Essigsäure entsteht bei $100^\circ C$ in Et_2O quantitativ das Insertionsprodukt von $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$ in Essigsäure:

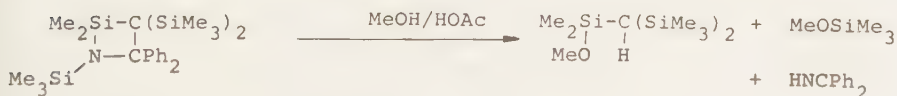


Versuch 19: Thermolyse von 2,2-Dimethyl-4,4-diphenyl-1,3,3-tris(trimethylsilyl)-1-aza-2-silacyclobutan in Gegenwart von Methanol und Essigsäure im Verhältnis 1 : 5 : 5 in Et₂O bei 100°C

In einem abgeschmolzenen NMR-Rohr werden 0,02 g (43 µmol) Azasilacyclobutan - gelöst in 0,4 ml Et₂O - 12 µl (215 µmol) Methanol 5 Stunden lang bei 100°C thermolysiert. Ein ¹H-NMR-Spektrum der Reaktionslösung (90 MHz, Et₂O, i-TMS, ppm, Silylbereich) zeigt folgende Signale:

chem. Verschiebung	Produkt	%-Anteil	Charakterisierung
0,059 (s, Me ₃ Si);	MeOSiMe ₃	100	Vergleich mit authent. Probe
-0,533 (s, C-H), 0,120 (s, 2Me ₃ Si), 0,172 (s, Me ₂ Si);	$\begin{array}{c} \text{Me}_2\text{Si}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \\ \quad \\ \text{MeO} \quad \text{H} \end{array}$	100	Lit. 1

Ergebnis: In einem Gemisch aus Et₂O, MeOH und HOAc scheint das bei der Thermolyse des Azasilacyclobutans bei 100°C freierwerdende Silaethen Me₂Si=C(SiMe₃)₂ nur mit Methanol zu reagieren:



(vgl. aber Versuche 20, 21).

Versuch 20: Umsetzung von Acetoxy-dimethylsilyl-bis(trimethylsilyl)methan Me₂(MeCO₂)SiCH(SiMe₃)₂ mit MeOH bei Raumtemperatur in Et₂O

In einem NMR-Rohr versetzt man einen Teil der Reaktionslösung aus Versuch 18 mit 20 ml (0,48 mmol) MeOH. Nach 2 Stunden bei Raumtemperatur wird ein ¹H-NMR-Spektrum gemessen. Es zeigt folgende Signale (90 MHz, Et₂O, i-TMS, ppm, Silylbereich):

chem. Verschiebung	Produkt	%-Anteil	Charakterisierung
-0,534 (s, C-H), 0,114 (s, 2Me ₃ Si), 0,171 (s, Me ₂ Si)	$\begin{array}{c} \text{Me}_2\text{Si}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \\ \quad \\ \text{MeO} \quad \text{H} \end{array}$	100	Lit. 1
0,062 (s, Me ₃ Si)	MeOSiMe ₃	100	durch Vgl. mit authent. Probe

Ergebnis: Bereits bei Raumtemperatur in Et_2O reagiert Acetoxymethylsilyl-bis(trimethylsilyl)methan quantitativ mit Methanol zu Methoxydimethylsilyl-bis(trimethylsilyl)-methan und Essigsäure:



Versuch 21: Konkurrenz von Methanol und Essigsäure im Überschuß gegenüber dem Thermolyseprodukt von 2,2-Dimethyl-4,4-diphenyl-1,3,3-tris-(trimethylsilyl)-1-aza-2-silacyclobutan in Et_2O bei 90°C

In zwei abgeschmolzenen NMR-Rohren werden jeweils 0,02 g (43 μmol) Azasilacyclobutan - gelöst in 0,4 ml Et_2O - und 5,4 μl (129 μmol , 3-fache Menge) Methanol (Versuch 21a) bzw. 7,2 μl (129 μmol , 3-fache Menge) Essigsäure (Versuch 21b) 2 Stunden lang auf 90°C parallel zueinander erhitzt.

Auswertung: Das ^1H -NMR-Spektrum von Versuch 21a zeigt folgende Signale (90 MHz, Et_2O , i-TMS, ppm, Silylbereich):

chem. Verschiebung	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
-0,120 (s, $2\text{Me}_3\text{Si}$), -0,012 (s, Me_3Si), 0,647 (s, Me_2Si);	$\begin{array}{c} \text{Me}_2\text{Si}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \\ \\ \text{N}-\text{CPh}_2 \\ \\ \text{Me}_3\text{Si} \end{array}$	56	Versuch 2.4.3.
-0,533 (s, C-H), 0,120 (s, $2\text{Me}_3\text{Si}$), 0,172 (s, Me_2Si);	$\begin{array}{c} \text{Me}_2\text{Si}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \\ \quad \\ \text{MeO} \quad \text{H} \end{array}$	44	Lit. 1
0,059 (s, Me_3Si);	MeOSiMe_3	44	Vgl. mit authent. Probe

Anm.: Außerdem wird das ebenfalls in der Lösung vorhandene Trimethylsilylacetat (aus Versuch 18) unter diesen sauren Reaktionsbedingungen quantitativ methanolysiert:

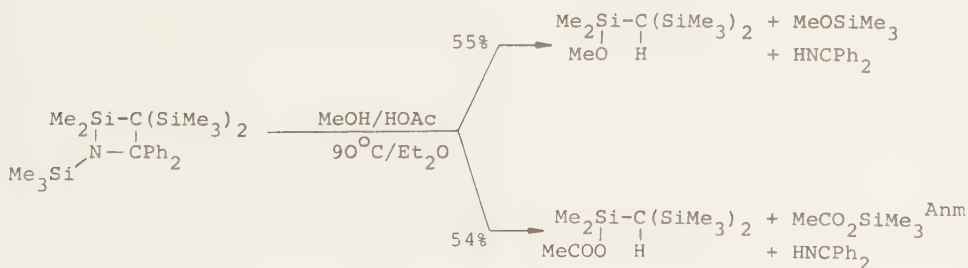


Das ^1H -NMR-Spektrum von Versuch 21b zeigt folgende Signale (90 MHz, Et_2O , i-TMS, ppm, Silylbereich):

chem. Verschiebung	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
-0,121 (s, $2\text{Me}_3\text{Si}$), -0,011 (s, Me_3Si), 0,646 (s, Me_2Si);	$\begin{array}{c} \text{Me}_2\text{Si}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \\ \\ \text{N}-\text{CPh}_2 \\ \\ \text{Me}_3\text{Si} \end{array}$	63	Versuch 2.4.3.
-0,187 (s, C-H), 0,147 (s, $2\text{Me}_3\text{Si}$), 0,355 (s, Me_2Si);	$\begin{array}{c} \text{Me}_2\text{Si}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \\ \quad \\ \text{MeCOO} \quad \text{H} \end{array}$	37	Versuch 18
0,238 (s, Me_3Si);	$\text{MeCO}_2\text{SiMe}_3$	37	Lit. 57

Bei gleichen Überschüssen an MeOH bzw. HOAc und unter identischen Thermolysebedingungen kann ^1H -NMR-spektroskopisch bei Versuch 21a (MeOH) 44%-iger bzw. bei Versuch 21b (HOAc) ein 37%-iger Umsatz ermittelt werden, was - auf 100 normiert - ein Reaktivitätsverhältnis $\text{MeOH} : \text{HOAc}$ von 55 : 45 ergibt.

Ergebnis: In einer Konkurrenzreaktion von Methanol und Essigsäure ergibt sich - unter Ausschluß von Folgereaktionen (vgl. Versuche 19, 20) - bei der Thermolyse von Azasilacyclobutan bei 90°C ein Reaktivitätsverhältnis von $\text{MeOH} : \text{HOAc}$ gegenüber $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ von 55 : 45 Lit. 15.



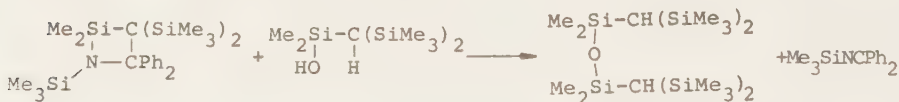
Anm.: Das Ergebnis von Versuch 19 ist also als Folgereaktion von intermediär gebildetem $\text{Me}_2(\text{MeCO}_2)\text{SiCH}(\text{SiMe}_3)_2$ mit MeOH (vgl. Versuch 20) zu verstehen.

Versuch 22: Thermolyse von 2,2-Dimethyl-4,4-diphenyl-1,3,3-tris(trimethylsilyl)-1-aza-2-silacyclobutan in Gegenwart von Dimethylhydroxysilyl-bis(trimethylsilyl)methan in Et₂O bei 100°C

In einem abgeschmolzenen NMR-Rohr werden 0,02 g (43 µmol) Azasilacyclobutan zusammen mit 0,01 g (43 µmol) des Silanols Me₂(OH)SiCH(SiMe₃)₂ in 0,4 ml Et₂O 5 Stunden lang auf 100°C erhitzt. Ein ¹NMR-Spektrum (90 MHz, Et₂O, i-TMS, ppm, Silyl-bereich) zeigt folgende Signalverteilung:

chem. Verschiebung	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
-0,400 (s, 2CH),	Me ₂ Si-CH(SiMe ₃) ₂		
0,150 (s, 4Me ₃ Si),	O	50	Lit. 3
0,242 (s, 2Me ₂ Si);	Me ₂ Si-CH(SiMe ₃) ₂		
-0,030 (s, Me ₃ Si)	Me ₃ SiNCPh ₂	50	Lit. 47

Ergebnis: Das bei der Thermolyse von Azasilacyclobutan bei 100°C in Et₂O freigesetzte Silaethen Me₂Si=C(SiMe₃)₂ schiebt sich in einer quantitativ verlaufenden Reaktion in die O-H-Bindung des Silanols Me₂(OH)SiCH(SiMe₃)₂ ein (Lit. 3):



Versuche 23: Thermolyse von 2,2-Dimethyl-4,4-diphenyl-1,3,3-tris(trimethylsilyl)-1-aza-2-silacyclobutan in Gegenwart von Methanol und tert.-Butanol im Verhältnis 1 : 5 : 5 in Pentan, Ether, Tetrahydrofuran und Trimethylamin bei 100°C

Je 0,04 g (85 µmol) Azasilacyclobutan werden - zusammen mit je 17,3 µl (426 µmol, 5-fache Menge) MeOH und je 40,0 µl (426 µmol, 5-fache Menge) ^tBuOH - in jeweils 0,4 ml Pentan (Versuch 23a), Ether (Versuch 23b), Tetrahydrofuran (Versuch 23c) und Trimethylamin (Versuch 23d) gelöst und in 4 abgeschmolzenen NMR-Röhren 3 Stunden lang auf 100°C erhitzt.

Auswertung: ^1H -NMR-Spektrum von Versuch 23a (90 MHz, Pe , i-TMS, ppm, Silylbereich):

chem. Verschiebung	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
-0,533 (s, C-H), 0,120 (s, $2\text{Me}_3\text{Si}$), 0,165 (s, Me_2Si);	$\begin{array}{c} \text{Me}_2\text{Si}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \\ \quad \\ \text{MeO} \quad \text{H} \end{array}$	67	Lit. 1
-0,550 (s, C-H), 0,142 (s, $2\text{Me}_3\text{Si}$), 0,250 (s, Me_2Si);	$\begin{array}{c} \text{Me}_2\text{Si}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \\ \quad \\ \text{Me}_3\text{CO} \quad \text{H} \end{array}$	33	Versuch 7
0,059 (s, Me_3Si)	MeOSiMe_3	100	vgl. mit auth. Probe

^1H -NMR-Spektrum von Versuch 23b (90 MHz, Et_2O , i-TMS, ppm, Silylbereich):

chem. Verschiebung	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
-0,532 (s, C-H), 0,122 (s, $2\text{Me}_3\text{Si}$), 0,172 (s, Me_2Si);	$\begin{array}{c} \text{Me}_2\text{Si}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \\ \quad \\ \text{MeO} \quad \text{H} \end{array}$	75	Lit. 1
-0,708 (s, C-H), 0,140 (s, $2\text{Me}_3\text{Si}$), 0,255 (s, Me_2Si);	$\begin{array}{c} \text{Me}_2\text{Si}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \\ \quad \\ \text{Me}_3\text{CO} \quad \text{H} \end{array}$	25	Versuch 7
0,059 (s, Me_3Si)	MeOSiMe_3	100	Vgl.m.aut.Probe

^1H -NMR-Spektrum von Versuch 23c (90 MHz, THF, i-TMS, ppm, Silylbereich):

chem. Verschiebung	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
-0,483 (s, C-H), 0,122 (s, $2\text{Me}_3\text{Si}$), 0,165 (s, Me_2Si);	$\begin{array}{c} \text{Me}_2\text{Si}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \\ \quad \\ \text{MeO} \quad \text{H} \end{array}$	81	Lit. 1
0,500 (s, C-H), 0,130 (s, $2\text{Me}_3\text{Si}$), 0,243 (s, Me_2Si);	$\begin{array}{c} \text{Me}_2\text{Si}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \\ \quad \\ \text{Me}_3\text{CO} \quad \text{H} \end{array}$	19	Versuch 7
0,060 (s, Me_3Si)	MeOSiMe_3	100	vgl. mit auth. Probe

^1H -NMR-Spektrum von Versuch 23d (90 MHz, Et_2O ^{Anm.1)},
i-TMS, ppm, Silylbereich):

chem. Verschiebung	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
-0,530 (s, C-H), 0,120 (s, $2\text{Me}_3\text{Si}$), 0,170 (s, Me_2Si);	$\text{Me}_2\text{Si}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ MeO H	89	Lit. 1
-0,706 (s, C-H), 0,138 (s, $2\text{Me}_3\text{Si}$), 0,253 (s, Me_2Si);	$\text{Me}_2\text{Si}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ Me_3CO H	9	Versuch 7
0,056 (s, Me_3Si);	MeOSiMe_3	100	vgl. mit auth. Probe
-0,400 (s, 2C-H), 0,150 (s, $4\text{Me}_3\text{Si}$), 0,242 (s, $2\text{Me}_3\text{Si}$)	$\text{Me}_2\text{Si}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ O $\text{Me}_2\text{Si}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$	2 ^{Anm.2)}	Lit. 1

Aus den jeweiligen %-Ausbeuten an MeOH- bzw. $^t\text{BuOH}$ -Insertionsprodukt ergeben sich die Reaktivitätsverhältnisse von MeOH : $^t\text{BuOH}$ gegenüber $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ zu 2,0 : 1,0 für Pe (Versuch 23a), 3,0 : 1,0 für Et_2O (Versuch 23b), 4,3 : 1,0 für THF (Versuch 23c) und zu 9,9 : 1 (Versuch 23d) für NMe_3 als Lösungsmittel.

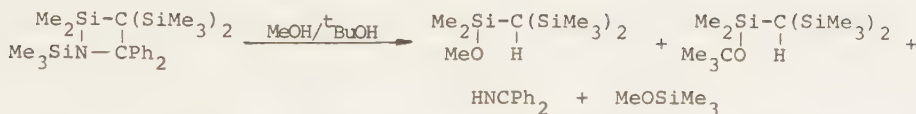
Ergebnis: Bei der Konkurrenzsituation von Azasilacyclobutan - welches bei 100°C das Silaethen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ im Gleichgewicht in Freiheit setzt - mit stöchiometrischen Gemischen aus MeOH und $^t\text{BuOH}$ im Verhältnis 1 : 5 : 5 ergibt sich folgende Lösungsmittelabhängigkeit

Lsm.	% MeOH-Insertion	% $^t\text{BuOH}$ -Insertion	Reaktivitätsverhältnis MeOH : $^t\text{BuOH}$
Pe	67	33	2,0 : 1,0
Et_2O	75	25	3,0 : 1,0
THF	81	19	4,3 : 1,0
NMe_3	91	9	9,9 : 1,0

^{Anm.1)} Vor Anfertigung dieses Spektrums wird das Lösungsmittel (NMe_3) nach Öffnen des NMR-Rohres bei 200 Torr/RT abkondensiert und durch Et_2O ersetzt.

^{Anm.2)} vermutlich entstanden durch H_2O im NMe_3 .

Bemerkung: Daß bei der Reaktion:



nur das Hydrolyseprodukt von MeOH und $\text{Me}_3\text{SiNCPH}_2$ (MeOSiMe_3) zu beobachten ist, liegt wohl an der aus sterischen Gründen verringerten Reaktivität von $^t\text{BuOH}$ gegenüber $\text{Me}_3\text{SiNCPH}_2$, solange noch MeOH im Überschuß vorhanden ist.

Versuch 24: Thermolyse von 2,2-Dimethyl-4,4-diphenyl-1,3,3-tris(trimethylsilyl)-1-aza-2-silacyclobutan in Gegenwart verschiedener Amine R-H (R = i-PrHN-, $^t\text{BuHN-}$, PhHN-, $\text{Ph}_2\text{C=N-}$) in Et_2O bei 100°C

In abgeschmolzenen NMR-Rohren werden je 0,2 g (0,42 mmol) Aza-silacyclobutan, gelöst in je 0,5 ml Et_2O , zusammen mit ca. 1,2 mmol (etwa 3fache Menge) der jeweiligen Amine 10 Stunden lang auf 100°C erhitzt. Man nimmt ^1H -NMR-Spektren auf, öffnet die NMR-Röhrchen, zieht am ÖV alles Flüchtige ab, destilliert in einen Fifi und charakterisiert die flüssigen Insertionsprodukte von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ in $\text{R-H}^{\text{Anm.}}$.

Charakterisierung: Kenntdaten der Dimethylaminosilyl-bis(trimethylsilyl)methane des Typs: $\text{Me}_2\text{RSi-CH}(\text{SiMe}_3)_2$ sind nachfolgender Tabelle zu entnehmen.

Nomenklatur: R=i-PrHN-: Dimethyl (isopropylamino)silyl-bis(trimethylsilyl)methan; R= $^t\text{BuHN-}$: Dimethyl (tertiärbutyl)silyl-bis(trimethylsilyl)methan; R=PhHN-: Dimethyl (phenylamino)silyl-bis(trimethylsilyl)methan; R= $\text{Ph}_2\text{CN-}$: N-Benzophenonimino-dimethylsilyl-bis(trimethylsilyl)methan.

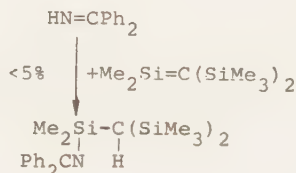
Anm.: Die jeweils mitentstehenden, durch Vergleich mit authentischen Proben ^1H -NMR-spektroskopisch charakterisierten Verbindungen HNCPH_2 und R-SiMe_3 (R = i-PrHN-, $^t\text{BuHN-}$, PhHN-, $\text{Ph}_2\text{CN-}$) sind im Folgenden nicht berücksichtigt.

R	$\frac{M}{r}$ $M^+ / 70 \text{ eV}^a)$	K _{P.} / HV °C	¹ H-NMR (90 MHz, i-TMS, Silylbereich) δ:						Analysen			
			Et ₂ O			Bz						
			s, CH	s, 2Me ₃ Si	s, Me ₂ Si	s, CH	s, 4Me ₂ Si	s, Me ₂ Si	ber. gef.	%C	%H	
i-PrHN-	275,7 (275)	58	-0,710	0,143	0,153				52,29	51,76	12,07	12,68
^t BuHN-	289,7 (289)	68	-0,788	0,148	0,22	-0,817	0,198	0,282	53,90	54,12	12,18	12,33
PhHN-	309,7 (309)	80	-0,235	0,135	0,347				58,18	57,20	10,09	9,76
Ph ₂ C=N- ^{b)}	385,8 (385)	n.b.	-0,635	0,103	0,030	-0,552	0,215	0,193	65,38	66,75	9,15	8,83

a) Die Massenspektren (70 eV) der oben angegebenen Verbindungen zeichnen sich durch geringe Intensitäten für $\frac{m}{z} = (M)^+$ (ca. 5%) und relativ intensive Peaks ($>30\%$) für $\frac{m}{z} = (Me_2SiR)^+$ aus (neben sonst für die Charakterisierung wenig hilfreichen Fragmentierungen).

b) vgl. Lit. 3.

Ergebnis: Die Thermolyse des Azasilacyclobutans in Gegenwart von Aminen R-H bei 100°C in Et₂O führt in hohen bis quantitativen^{Anm.)} Ausbeuten zu Dimethylaminosilyl-bis(trimethylsilyl)-methanen.



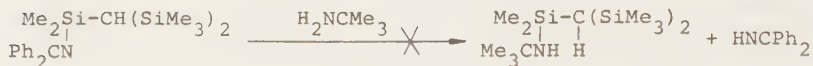
Versuch 25: Umsetzung von Dimethyl(benzophenonamino)silyl-bis-(trimethylsilyl)methan $\text{Me}_2(\text{Ph}_2\text{CN})\text{Si}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ in Gegenwart von tert.-Butylamin in Et₂O bei 100°C

0,05 g (0,13 mmol) $\text{Me}_2(\text{Ph}_2\text{CN})\text{Si}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ und 28 µl (0,26 mmol, doppelte Menge) ^tBuNH₂, gelöst in 0,5 ml Et₂O werden in einem abgeschmolzenen NMR-Rohr 12 Stunden lang auf 100°C erhitzt. Ein ¹H-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt folgende Signale (90 MHz, Et₂O, i-TMS, ppm, Silylbereich):

chem. Verschiebung	Produkt	Anteil	Charakterisierung
-0,635 (s, C-H),	$\begin{array}{c} \text{Me}_2\text{Si}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \\ \\ \text{Ph}_2\text{C}=\text{N} \quad \text{H} \end{array}$	100	Lit. 3
0,030 (s, Me ₂ Si),			
0,103 (s, 2Me ₃ Si)			

Anm.: Im Falle von R = Ph₂CN- verläuft die Reaktion quantitativ, da R-H identisch mit dem Reaktionsprodukt HNCPh₂ ist, während in allen anderen Fällen das Amin HNCPh₂ (nicht aber die Amine R-SiMe₃) bereits mehr oder weniger stark mit den eingesetzten Aminen R-H konkurriert und zwar in der Reihe PhNH₂ > ^tBuNH₂ > i-PrNH₂.

Ergebnis: Die Weiterreaktion des aus $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ und Ph_2CNH gebildeten Insertionsprodukts $\text{Me}_2(\text{Ph}_2\text{CN})\text{Si}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ mit $^t\text{BuNH}_2$ zu einem denkbaren Substitutionsprodukt $\text{Me}_2(^t\text{BuNH})\text{Si}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ erfolgt auch bei längerem Erhitzen auf 100°C nicht:



Auch die Substitution anderer Amin-Insertionsprodukte durch die in den Konkurrenzversuchen (Vers. 26-28) eingesetzten Amine findet nicht statt, wie durch längeres Erhitzen auf 120°C gezeigt werden konnte.

Versuche 26-28: Thermolyse von 2,2-Dimethyl-4,4-diphenyl-1,3,3-tris(trimethylsilyl)-1-aza-2-silacyclobutan in Gegenwart verschiedener Paare sterisch unterschiedlich anspruchsvoller Amine R-H in Et_2O bei 100°C

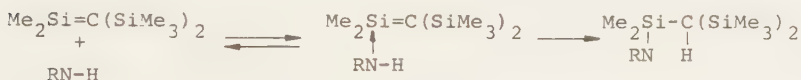
In drei abgeschmolzenen NMR-Rohren werden jeweils 0,03 g ($68\mu\text{mol}$) Azasilacyclobutan und geeignete (^1H -NMR-spektroskopisch unterscheidbare) Paare von Aminen (0,7 mmol, 10fache Menge^{Anm.}) von jedem einzelnen) in 0,4 ml Et_2O gelöst und 10 Stunden lang auf 100°C erhitzt. Im einzelnen werden folgende Paare gewählt:
Vers. 26: $i\text{-PrNH}_2/^t\text{BuNH}_2$; Vers. 27: $^t\text{BuNH}_2/\text{PhNH}_2$; Vers. 28: $^t\text{BuNH}_2/\text{Ph}_2\text{CNH}$; dabei wird auf das genaue stöchiometrische Verhältnis der jeweiligen Amine eines Paares besonders geachtet.

Auswertung: Unter der Annahme, daß bereits gebildete Insertionsprodukte $\text{Me}_2\text{RSiCH}(\text{SiMe}_3)_2$ nicht mit Aminen $\text{R}'\text{H}$ zu $\text{Me}_2\text{R}'\text{SiCH}(\text{SiMe}_3)_2$ weiterreagieren (vgl. oben Vers. 25), ergibt eine ^1H -NMR-spektroskopische Auswertung der Signalflächen für die jeweiligen Insertionsprodukte folgende Reaktivitätsreihe:

Anm.: Der große Überschuß wird deshalb gewählt, um eine Verfälschung der Konkurrenzversuche durch einerseits Konzentrationsabnahme des reaktiveren Amins und andererseits zusätzliche Konkurrenz durch mitentstehendes HNCPh_2 (vgl. Vers. 24) gering zu halten.



Ergebnis: Entsprechend ihres sterischen Anspruchs und ihrer Nucleophilie reagieren die oben genannten Amine unterschiedlich rasch mit thermisch erzeugtem Silaethen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$:

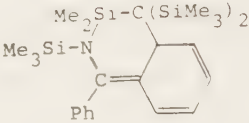
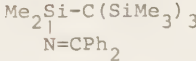


3.3.2. Insertionen von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ in Element-Element-Bindungen

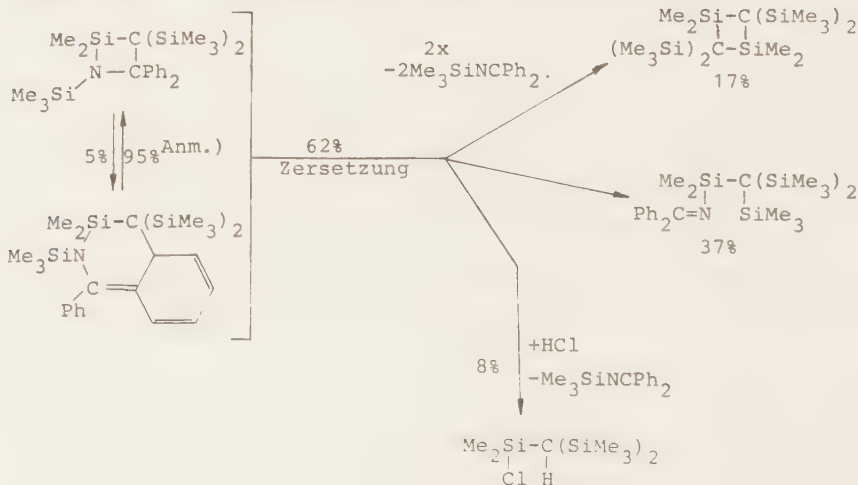
Versuch 29: Thermolyse von 2,2-Dimethyl-4,4-diphenyl-1,3,3-tris(trimethylsilyl)-1-aza-2-silacyclobutan in Gegenwart von Chlortrimethylsilan Me_3SiCl in Et_2O bei 120°C

0,07 g (0,15 mmol) Azasilacyclobutan werden zusammen mit 57 μl (0,45 mmol, 3fache Menge) Me_3SiCl und 0,4 ml Et_2O in einem abgeschmolzenen NMR-Rohr 164 Stunden (6d, 20h) lang auf 120°C erhitzt. Ein bei Raumtemperatur aufgenommenes ^1H -NMR-Spektrum (90 MHz, Et_2O , i-TMS, ppm, Silylbereich) zeigt folgende Signale:

chem. Verschiebung	Zuordnung	%Anteil	Charakterisierung
-0,120 (s, $2\text{Me}_3\text{Si}$),	$\begin{array}{c} \text{Me}_2\text{Si}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \\ \\ \text{N}-\text{CPh}_2 \\ \\ \text{Me}_3\text{Si} \end{array}$	36	Vers. 2.4.3.
-0,012 (s, Me_3Si),			
0,625 (s, Me_3Si);			
-0,333 (s, C-H),	$\begin{array}{c} \text{Me}_2\text{Si}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \\ \quad \\ \text{Cl} \quad \text{H} \end{array}$	8	Lit. 1
0,185 (s, 2SiMe_3),			
0,500 (s, Me_2Si);			
0,400 (s, Me_3Si);	Me_3SiCl	Überschuß	Vgl. m. auth. Probe
0,260 (s, $4\text{Me}_3\text{Si}$),	$\begin{array}{c} \text{Me}_2\text{Si}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \\ \quad \\ (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}-\text{SiMe}_2 \end{array}$	9	Lit. 1
0,552 (s, $2\text{Me}_2\text{Si}$);			
-0,030 (s, Me_3Si);	$\text{Me}_3\text{SiNCPH}_2$	23	Lit. 47

chem. Verschiebung	Zuordnung	%Anteil	Charakterisierung
-0,102 (s, Me ₃ Si), 0,108 (s, Me ₃ Si), 0,356 (s, Me ₃ Si), 0,438 (s, MeSi), 0,618 (s, MeSi);		2	Vers. 2.4.3.
-0,008 (s, Me ₂ Si), 0,315 (s, 3Me ₃ Si);		22	Lit. 1

Ergebnis: Selbst bei mehrtägiger Thermolyse des Azasilacyclobutans in Gegenwart von Me₃SiCl in Et₂O bei 120°C ist kein Insertionsprodukt von Me₂Si=C(SiMe₃)₂ in die Cl-Si-Bindung von Me₃SiCl zu beobachten. Vielmehr entstehen bei 64% Umsatz - neben dem isomeren [2+4]-Cycloaddukt des Azasilacyclobutans³⁾ und etwas Me₂ClSi-CH(SiMe₃)₂ (bedingt durch HCl im Me₃SiCl) - die bekannten⁹⁾ Thermolyseprodukte des Azasilacyclobutans zu insgesamt 62%:



Anm.: Im Folgenden (Vers. 30-33) werden die isomeren [2+2]- bzw. [2+4]-Cycloaddukte immer nur in Form ihres [2+2]-Cycloadduktes (Azasilacyclobutan) bei den ¹H-NMR-Spektren aufgeführt, da deren Gleichgewichtseinstellung weitgehend temperaturunabhängig und konstant ist und beide Ausgangsstoffe für die thermische Generierung von Me₂Si=C(SiMe₃)₂ darstellen⁹⁾.

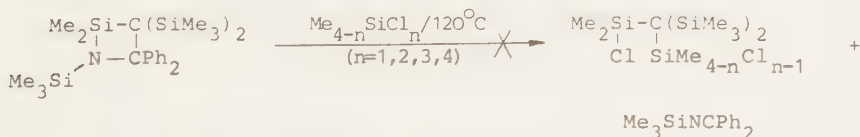
Versuche 30: Thermolyse von 2,2-Dimethyl-4,4-diphenyl-1,3,3-tris(trimethylsilyl)-1-aza-2-silacyclobutan in Gegenwart von Dichlordimethylsilan (Me_2SiCl_2), Trichlormethylsilan (MeSiCl_3) und Tetrachlorsilan (SiCl_4) in Et_2O bei 120°C

In drei abgeschmolzenen NMR-Rohren werden je 0,07 g (0,15 mmol) Azasilacyclobutan und 54 μl (0,45 mmol, 3fache Menge, Vers. 30a) Me_2SiCl_2 , 66 μl (0,45 mmol, 3fache Menge, Vers. 30b) MeSiCl_3 , bzw. 76 μl (0,45 mmol, 3fache Menge, Vers. 30c) SiCl_4 , in je 0,4 ml Et_2O gelöst und mehrere Tage lang auf 120°C erhitzt.

Auswertung: Das ^1H -NMR-Spektrum von Vers. 30a zeigt nach 139h (7d, 21h) 120°C neben 4% $\text{Me}_2\text{ClSi-CH}(\text{SiMe}_3)_2$ die in Vers. 29 beschriebenen Thermolyseprodukte in ähnlichen Mengenverhältnissen bei einem Gesamtumsatz von 51%.

Eine Auswertung der ^1H -NMR-Spektren von Ver. 30b,c nach 171h (7d, 3h) 120°C liefert neben ebenfalls 4% $\text{Me}_2\text{ClSi-CH}(\text{SiMe}_3)_2$ 42%-ige Thermolyse zu den in Vers. 29 beschriebenen Thermolyseprodukten bei gleicher Mengenverteilung.

Ergebnis: Wie auch Me_3SiCl (Vers. 29), so reagieren Me_2SiCl_2 , MeSiCl_3 und SiCl_4 bei mehrtägigem Erhitzen auf 120°C in Et_2O ebenfalls nicht mit $\text{Me}_2\text{Si=C}(\text{SiMe}_3)_2$ zu einem Insertionsprodukt:



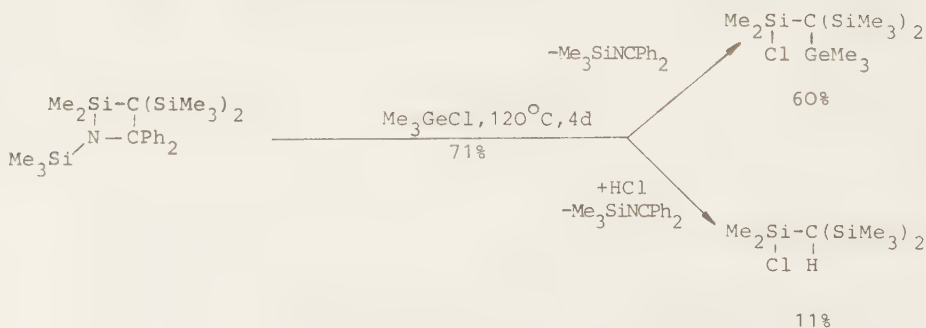
Versuch 31: Thermolyse von 2,2-Dimethyl-4,4-diphenyl-1,3,3-tris(trimethylsilyl)-1-aza-2-silacyclobutan in Gegenwart von Chlortrimethylgerman (Me_3GeCl) in Et_2O bei 120°C

0,04 g (86 μmol) Azasilacyclobutan werden zusammen mit 32 μl (0,26 mmol, 3fache Menge) Me_3GeCl und 0,4 ml Et_2O in einem ab-

geschmolzenen NMR-Rohr 93 Stunden lang auf 120°C erhitzt. Ein ¹H-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt folgende Signale (90 MHz, Et₂O, i-TMS, ppm, Silylbereich):

chem. Verschiebung	Zuordnung	%Anteil	Charakterisierung
-0,120 (s, 2Me ₃ Si), -0,012 (s, Me ₃ Si), 0,624 (s, Me ₂ Si);	$\begin{array}{c} \text{Me}_2\text{Si}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \\ \\ \text{N}-\text{CPh}_2 \\ \\ \text{Me}_3\text{Si} \end{array}$	15	Vers. 2.4.3.
-0,330 (s, C-H), 0,185 (s, 2Me ₃ Si), 0,505 (s, Me ₂ Si);	$\begin{array}{c} \text{Me}_2\text{Si}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \\ \quad \\ \text{Cl} \quad \text{H} \end{array}$	6	Lit. 1
0,625 (s, Me ₃ Ge);	Me ₃ GeCl	Überschuß	Vgl.m.auth.Probe
0,287 (s, 2Me ₃ Si), 0,462 (s, Me ₃ Ge), 0,587 (s, Me ₂ Si);	$\begin{array}{c} \text{Me}_2\text{Si}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \\ \quad \\ \text{Cl} \quad \text{GeMe}_3 \end{array}$	31	Vers. 2.6.1.
0,032 (s, Me ₃ Si);	Me ₃ SiNCPh ₂	48	Lit. 47

Ergebnis: Bei der Thermolyse des Azasilacyclobutans in Gegenwart von Me₃GeCl in Et₂O bei 120°C (ca. 4 Tage lang) entsteht - neben 11% Me₂ClSi-CH(SiMe₃)₂ (aus HCl im Me₃GeCl) - zu 60% Chlordimethylsilyl-bis(trimethylsilyl)trimethylgermylmethan Me₂ClSiC(SiMe₃)₂(GeMe₃) wobei noch 29% Ausgangsstoff verbleiben ¹⁵⁾:



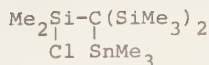
Versuch 32: Thermolyse von 2,2-Dimethyl-4,4-diphenyl-1,3,3-tris-(trimethylsilyl)-1-aza-2-silacyclobutan in Gegenwart von Chlortrimethylstannan (Me_3SnCl) in Et_2O bei 115°C

In einem abgeschmolzenen NMR-Rohr werden 0,1 g (0,21 mmol) Aza-silacyclobutan zusammen mit 0,13 g (0,64 mmol, 3fache Menge) Me_3SnCl - in 1 ml Et_2O gelöst - drei Stunden lang auf 115°C erhitzt. Ein ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt folgende Signale (90 MHz, Et_2O , i-TMS, ppm, Silylbereich):

chem. Verschiebung	Zuordnung	%Anteil	Charakterisierung
-0,030 (s, Me_3Si);	$\text{Me}_3\text{SiNCPH}_2$	100	Lit. 47
0,272 (s, $2\text{Me}_3\text{Si}$), 0,345 (s, Me_3Sn), 0,575 (s, Me_2Si);	$\text{Me}_2\text{Si}-\underset{\text{Cl}}{\underset{\text{SnMe}_3}{\text{C}}}(\text{SiMe}_3)_2$	100	s. unten
0,562 (s, Me_3Sn);	Me_3SnCl	Überschuß	Vgl.m.aut.Probe

Das NMR-Rohr wird geöffnet, am ÖV alles Flüchtige abgezogen und im HV bei 90°C Chlordimethylsilyl-bis(trimethylsilyl)-trimethylstannylmethan als farbloser Festkörper sublimiert.

Charakterisierung von Chlordimethylsilyl-bis(trimethylsilyl)-trimethylstannylmethan:



farbloser, hydrolseempfindlicher Festkörper

$\underline{M}_r$: 415,8 (MS(15 eV): 416; ^{35}Cl , ^{120}Sn)
Kp.: $90^\circ\text{C}/\text{HV}$ (subl.)
Fp.: $>280^\circ\text{C}$ (subl.)

Analysen:	%C	%H
ber.:	34,66	8,00
gef.:	35,27	7,43

^1H -NMR-Spektren (90 MHz, ppm, i-TMS):

Lösungsmittel	chem. Verschiebung
Et_2O	0,272 (s, $2\text{Me}_3\text{Si}$), 0,345 (s, Me_3Sn), 0,575 (s, Me_2Si);
Bz	0,243 (s, $2\text{Me}_3\text{Si}$), 0,330 (s, Me_3Sn), 0,531 (s, Me_2Si)

Massenspektrum 70 eV:

$\frac{m}{z}$	rel. Intensität %	wahrscheinl. Fragment
401	64	$(M - 15)^+$
216	10	$(Me_2SiC(SiMe_3)_2)^+$
201	100	$(Me_2SiC(SiMe_3)(SiMe_2))^+$
73	41	$(Me_3Si)^+$

metastabiler Peak:

m*ber.	m*gef.	mögl. Zerfallsschritt	elim. Neutralteilchen
100,75	100,8	$401^+ - 200 \rightarrow 201^+$	Me_3SnCl

Ergebnis: Das aus dem Azasilacyclobutan thermisch freigesetzte Silethen $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$ reagiert in Et_2O bei $115^\circ C$ bereits nach drei Stunden quantitativ mit Me_3SnCl gemäß:



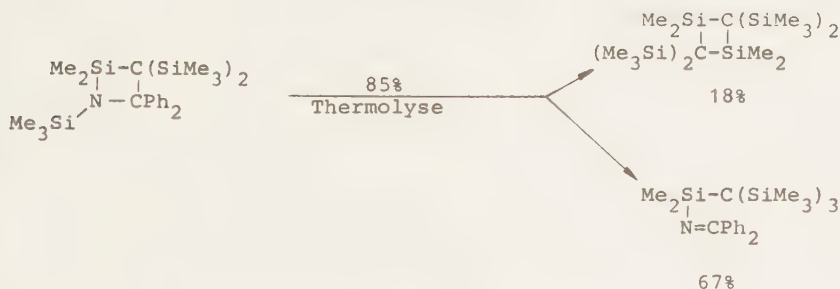
Versuch 33: Thermolyse von 2,2-Dimethyl-4,4-diphenyl-1,3,3-tris(trimethylsilyl)-1-aza-2-silacyclobutan in Gegenwart von Bromtrimethylsilan (Me_3SiBr) in Et_2O bei $120^\circ C$

33 mg (70 μ mol) Azasilacyclobutan werden zusammen mit 28 μ l (0,21 mmol, 3fache Menge) Me_3SiBr - gelöst in 0,4 ml Et_2O - in einem abgeschmolzenen NMR-Rohr 208 Stunden (8d, 16h) lang auf $120^\circ C$ erhitzt. Ein 1H -NMR-Spektrum (90 MHz, Et_2O , i-TMS, ppm, Silylbereich) zeigt folgende Signale:

chem. Verschiebung	Zuordnung	%Anteil	Charakterisierung
-0,035 (s, Me_3Si);	$Me_3SiNCPH_2$	34	Lit. 47
-0,125 (s, $2Me_3Si$),	$ \begin{array}{c} Me_2Si-C(SiMe_3)_2 \\ \quad \\ Me_3Si-N-CPh_2 \end{array} $	15	Vers. 2.4.3.
-0,012 (s, Me_3Si),			
0,623 (s, Me_2Si);			

chem. Verschiebung	Zuordnung	%Anteil	Charakterisierung
0,539 (s, Me ₃ Si);	Me ₃ SiBr	Überschuß	Vgl.m.aut.Probe
-0,006 (s, Me ₂ Si), 0,313 (s, 3SiMe ₃);	Me ₂ Si-C(SiMe ₃) ₃ N=CPh ₂	40	Lit. 1
0,258 (s, 4Me ₃ Si), 0,550 (s, 2Me ₂ Si)	Me ₂ Si-C(SiMe ₃) ₂ (Me ₃ Si) ₂ C-SiMe ₂	11	Lit. 1

Ergebnis: Auch bei längerem (über 8 Tage) Erhitzen auf 120°C in Et₂O kann keine Reaktion von thermisch erzeugtem Me₂Si=C(SiMe₃)₂ mit Me₃SiBr beobachtet werden. Vielmehr bilden sich die Thermolyseprodukte⁹⁾ des Azasilacyclobutans zu insgesamt 85%:



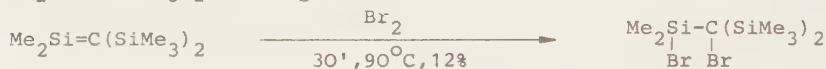
Versuch 34: Thermolyse von 2,2-Dimethyl-4,4-diphenyl-1,3,3-tris-(trimethylsilyl)-1-aza-2-silacyclobutan in Gegenwart von Brom bei 90°C in CCl₄

In einem abgeschmolzenen NMR-Rohr werden 0,05 g (0,11 mmol) Azasilacyclobutan zusammen mit 7 µl (0,05 mmol, 7molar in CCl₄, Überschuß^{Anm.}) Br₂ - gelöst in 0,5 ml CCl₄ - 30 Minuten lang auf 90°C erhitzt. Ein ¹H-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt folgende Signale (90 MHz, CCl₄, ppm, i-TMS, Silylbereich):

Anm.: Der Überschuß wurde deshalb gewählt, da ein Vorversuch mit 10fachem Br₂-Überschuß zeigte, daß dann vollständige Zersetzung aller Reaktionspartner unter Bildung von Me₃SiBr (Hauptprodukt >80%) eintritt.

chem. Verschiebung	Zuordnung	%Anteil	Charakterisierung
0,490 (s, Me ₃ Si);	Me ₃ SiBr	30	Vgl.m.aut.Probe
0,339 (s, 2Me ₃ Si), 0,672 (s, Me ₂ Si);	Me ₂ Si-C(SiMe ₃) ₂ Br Br	12	Lit. 4
-0,120 (s, 2Me ₃ Si), -0,008 (s, Me ₃ Si), 0,533 (s, Me ₂ Si);	Me ₂ Si-C(SiMe ₃) ₂ N-CPH ₂ Me ₃ Si	35	Vers. 2.4.3.
0,533 (s)	unbekannt	23	Anm.1)

Ergebnis: Bereits nach kurzem (30') Erhitzen auf 90°C bildet sich das Reaktionsprodukt aus dem thermisch erzeugten Silaethen Me₂Si=C(SiMe₃)₂ und Br₂:



Versuch 35: Thermolyse von 2,2-Dimethyl-4,4-diphenyl-1,3,3-tris-(trimethylsilyl)-1-aza-2-silacyclobutan in Gegenwart von Trimethylphenoxysilan (Me₃SiOPh) in Et₂O bei 120°C

0,078 g (0,17 mmol) Azasilacyclobutan, gelöst in 0,4 ml Et₂O, werden zusammen mit 0,15 ml (0,83 mmol, 5fache Menge) Me₃SiOPh^{Anm.2)} in einem abgeschmolzenen NMR-Rohr 24 Stunden lang auf 120°C erhitzt. Ein ¹H-NMR-Spektrum (90 MHz, Et₂O, ppm, i-TMS, Silylbe-reich) zeigt folgende Signallagen:

Anm. 1: Der undurchsichtige Verlauf der Reaktion - selbst bei Br₂-Unterschuß - ist auch aus dem Fehlen von Me₃SiNCPh₂, dem dem un-bekannten Signal (als 2 Me₃Si-Gruppen enthaltend gerechnet) und dem relativ hohen Anteil an Me₃SiBr ersichtlich.

Anm. 2: Me₃SiOPh läßt sich leicht aus Me₃SiCl, PhOH und Natrium darstellen. Charakterisierung durch Vergleich mit authentischer Probe.

chem. Verschiebung	Zuordnung	%Anteil	Charakterisierung
-0,120 (s, 2Me ₃ Si), -0,008 (s, Me ₃ Si), 0,428 (s, Me ₂ Si);	$\begin{array}{c} \text{Me}_2\text{Si}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \\ \\ \text{N}-\text{CPh}_2 \\ \\ \text{Me}_3\text{Si} \end{array}$	40	Vers. 2.4.3.
-0,028 (s, Me ₃ Si);	Me ₃ SiNCPh ₂	30	Lit. 47
0,222 (s, Me ₃ Si);	Me ₃ SiOPh	Überschuß	Vgl.m.aut.Probe
0,338 (s, 3Me ₃ Si), 0,428 (s, Me ₂ Si)	$\begin{array}{c} \text{Me}_2\text{Si}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \\ \quad \\ \text{PhO} \quad \text{SiMe}_3 \end{array}$	30	Vers. 2.6.2.

Da die Reaktion erst zu 30% verläuft, wird weitere fünf Tage lang auf 120°C erhitzt. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt dann nur noch die Signale bei δ = -0,028 (Me₃SiNCPh₂) und bei 0,338 bzw. 0,428 (Me₂(PhO)Si-C(SiMe₃)₃) - also 100% Umsatz.

Ergebnis: Das bei 120°C aus dem Azasilacyclobutan im Gleichgewicht erzeugte Silaethen Me₂Si=C(SiMe₃)₂ schiebt sich in einer langsam verlaufenden Reaktion quantitativ in die Si-O-Bindung von Me₃SiOPh ein:



Versuch 36: Umsetzung von 2,2-Dimethyl-4,4-diphenyl-1,3,3-tris-(trimethylsilyl)-1-aza-2-silacyclobutan mit N-Tri-methylsilylbenzophenonimin (Me₃SiN=CPh₂) im Verhältnis 1 : 5 in Et₂O bei 150°C

In einem abgeschmolzenen NMR-Rohr werden 0,02 g (43 µmol) Azasilacyclobutan - gelöst in 0,4 ml Et₂O - zusammen mit 54 µl (0,213 mmol, 5fache Menge) Me₃SiNCPh₂ 12 Stunden lang auf 150°C erhitzt. Ein bei Raumtemperatur aufgenommenes ¹H-NMR-Spektrum (90 MHz, ppm, Et₂O, i-TMS, Silylbereich) zeigt folgende Signale:

chem. Verschiebung	Zuordnung	%Anteil	Charakterisierung
-0,008 (s, Me ₂ Si), 0,315 (s, 3Me ₃ Si);	$\begin{array}{c} \text{Me}_2\text{Si}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_3 \\ \\ \text{NCPH}_2 \end{array}$	100	Lit. 3
-0,030 (s, Me ₃ Si)	Me ₃ SiNCPh ₂	Überschuß	Vgl.m.aut.Probe

Ergebnis: Bei 150°C in Et₂O und bei 5fachem Überschuß an Me₃SiNCPh₂ findet eine quantitativ verlaufende Insertion von thermisch erzeugtem Me₂Si=C(SiMe₃)₂ in die N-Si-Bindung des Silylketimines statt⁹⁾:



3.3.3. En-Reaktionen von Me₂Si=C(SiMe₃)₂

Versuch 37: Thermolyse von 2,2-Dimethyl-4,4-diphenyl-1,3,3-tris-(trimethylsilyl)-1-aza-2-silacyclobutan in Gegenwart von Aceton in Et₂O bei 100°C

In einem abgeschmolzenen NMR-Rohr werden 0,035 g (0,075 mmol) Azasilacyclobutan - gelöst in 0,4 ml Et₂O - zusammen mit 0,05 ml (0,7 mmol, etwa 10fache Menge) Aceton drei Stunden lang auf 100°C erhitzt. Ein ¹H-NMR-Spektrum der erhaltenen Reaktionslösung zeigt folgende Signale (90 MHz, Et₂O, ppm, i-TMS):

chem. Verschiebung	Zuordnung	%Anteil	Charakterisierung
-0,032 (s, Me ₃ Si);	Me ₃ SiNCPh ₂	100	Lit. 47
-0,417 (s, C-H),			
0,155 (s, 2Me ₃ Si),	Me ₂ Si-C(SiMe ₃) ₂		
0,303 (s, Me ₂ Si),	O H	100	Lit. 1
1,730 (s, CH ₃),	H ₂ C=C-CH ₃		
3,967 (m, C=CH ₂)			

Ergebnis: Das Silaethen Me₂Si=C(SiMe₃)₂ - erzeugt bei 100°C in Et₂O aus Azasilacyclobutan - reagiert rasch und quantitativ in einer En-Reaktion mit Aceton:



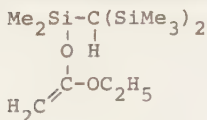
Versuch 38: Thermolyse von 2,2-Dimethyl-4,4-diphenyl-1,3,3-tris-(trimethylsilyl)-1-aza-2-silacyclobutan in Gegenwart von Essigester ($\text{H}_3\text{CCOOC}_2\text{H}_5$) in Et_2O bei 100°C

In einem abgeschmolzenen NMR-Rohr werden 0,1 g (0,21 mmol) Aza-silacyclobutan - gelöst in 1 ml Et_2O - und 0,03 ml (0,4 mmol, 2-fache Menge) Essigsäureethylester 5 Stunden lang auf 100°C erhitzt. Das ^1H -NMR-Spektrum der gelbgefärbten ($\text{Me}_3\text{SiNCPH}_2$) Lösung zeigt folgende Signale (90 MHz, Et_2O , ppm, i-TMS, Silylbereich):

chem. Verschiebung	Zuordnung	%Anteil	Charakterisierung
-0,030 (s, Me_3Si);	$\text{Me}_3\text{SiNCPH}_2$	100	Lit. 47
-0,383 (s, C-H), 0,148 (s, $2\text{Me}_3\text{Si}$), 0,300 (s, Me_2Si)	$ \begin{array}{c} \text{Me}_2\text{Si}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{H} \\ \\ \text{C}-\text{OC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{H}_2\text{C} \end{array} $	100	s. unten

Das NMR-Rohr wird geöffnet und man destilliert nach Abziehen aller flüchtigen Bestandteile im ÖV bei $40^\circ\text{C}/\text{HV}$ 0,06 g (0,2 mmol, 95% d. Theorie) 4-Methyleno- 6,6,8,8-tetramethyl-7-trimethylsilyl-3,5-dioxa-6,8-disilanonan als farblose Flüssigkeit.

Charakterisierung von 4-Methyleno-6,6,8,8-tetramethyl-7-trimethylsilyl-3,5-dioxa-6,8-disilanonan:



farblose Flüssigkeit

Kp.: $40^\circ\text{C}/\text{HV}$

$\underline{M}_r$: 304,7 (MS: 304)

Analysen:	%C	%H
ber.:	51,23	10,59
gef.:	52,06	10,22

^1H -NMR-Spektren (90 MHz, ppm, i-TMS):

Lösungsmittel	chem. Verschiebung
Et_2O	-0,377 (s, CH), 0,146 (s, $2\text{Me}_3\text{Si}$), 0,298 (s, Me_2Si), verd. (OC_2H_5), 4,024 (m, $\text{C}=\text{CH}_2$);
CCl_4	-0,550 (s, CH), 0,105 (s, $2\text{Me}_3\text{Si}$), 0,173 (s, Me_2Si), 1,675 (m, $\text{C}-\text{CH}_3$), 3,007 (m, $\text{O}-\text{CH}_2$), 4,000 (m, $\text{C}=\text{CH}_2$).

IR-Spektrum: 1648 cm^{-1} ($\nu_{C=C}$)

Massenspektrum 70 eV:

$\frac{m}{z}$	rel. Intensität %	wahrscheinl. Fragment
304	2	$(M)^+$
289	5	$(M-Me)^+$
261	23	$(H_2CC(OH)OSiMeC(SiMe_3)_2H)^+$
247	33	$(HOCOSiMeCH(SiMe_3)_2)^+$
219	100	$(HOSiMeC(SiMe_3)_2H)^+$
217	19	$(Me_2SiCH(SiMe_3)_2)^+$
203	40	$(Me_6Si_3COH)^+$
201	25	$(Me_2SiC(SiMe_3)(SiMe_2))^+$
187	8	$(OSiMeC(SiMe_2)_2)^+$
131	14	$(OHSiMeCHSiMe_2)^+$
129	27	$(MeSiCHSiMe_3)^+$
117	10	$(MeOCOSiMe_2)^+$
75	11	$(Me_2SiOH)^+$
73	40	$(Me_3Si)^+$
59	17	$(MeCO_2)^+$

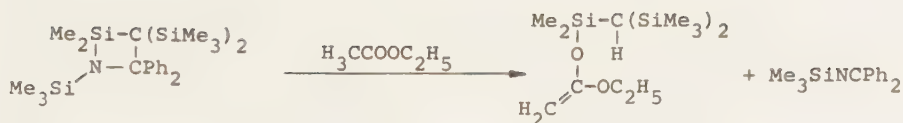
metastabile Peaks:

m*ber.	m*gef.	mögl. Zerfallsschritt	elim. Neutralteilchen
194,17	194,2	$247^+ - 28 \rightarrow 219^+$	CO
188,17	188,0	$219^+ - 16 \rightarrow 203^+$	CH ₄
183,76	183,7	$261^+ - 42 \rightarrow 219^+$	H ₂ C=C=O
166,84	167,0	$247^+ - 44 \rightarrow 203^+$	MeCHO
78,36	78,4	$219^+ - 88 \rightarrow 131^+$	SiMe ₄

Ergebnis: Bei der Thermolyse des Azasilacyclobutanes wird das Si-laethen $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$ bei 100°C freigesetzt, welches mit Essigsäureethylester quantitativ eine En-Reaktion eingeht^{Anm. 1, 2)}:

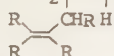
Anm. 1: Es findet keine Insertion in die C-O-Bindung der Ester-gruppierung statt.

Anm. 2: Ein Versuch mit Essigsäuremethylester führt zu dem gleichen Ergebnis.



Versuch 39: Thermolyse von 2,2-Dimethyl-4,4-diphenyl-1,3,3-tris-(trimethylsilyl)-1-aza-2-silacyclobutan in Gegenwart von Propen, cis-2-Buten, trans-2-Buten und 2-Methylpropen (Isobuten) in Et₂O bei 100°C

In vier abgeschmolzenen NMR-Rohren werden je 0,1 g (0,21 mmol) Azasilacyclobutan - in je 1 ml Et₂O gelöst - zusammen mit je ca. 1 mmol (5-fache Menge) der oben genannten Gase, welche auf der in Kap. 1.1. beschriebenen Weise einkondensiert werden, 24 Stunden lang auf 100°C erhitzt. Die ¹H-NMR-Spektren der vier Proben zeigen jeweils 100% Umsatz (kein Azasilacyclobutan mehr in den Lösungen). Danach werden die NMR-Röhrchen geöffnet, am ÖV alle flüchtigen Bestandteile abgezogen und die jeweiligen En-Reaktionsprodukte des Typs Me₂Si-C(SiMe₃)₂ (R = H bzw. Me), welche



in Ausbeuten >95% anfallen, als farblose Flüssigkeiten in Fifis destilliert.

Charakterisierung der Verbindungen des Typs Me₂Si-C(SiMe₃)₂:

Nomenklatur:

R'	
H ₂ C=CHCH ₂ -	4,4,6,6-Tetramethyl-5-trimethylsilyl-4,6-disila-1-hepten
H ₂ C=CH-C(CH ₃)H-	3,4,4,6,6-Pentamethyl-5-trimethylsilyl-4,6-disila-1-hepten
H ₂ C=CH-C(CH ₃)H-	3,4,4,6,6-Pentamethyl-5-trimethylsilyl-4,6-disila-1-hepten
H ₂ C=C(CH ₃)CH ₂ -	2,4,4,6,6-Pentamethyl-5-trimethylsilyl-4,6-disila-1-hepten

Kenndaten der Verbindungen des Typs $\text{Me}_2\text{R}'\text{Si}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$

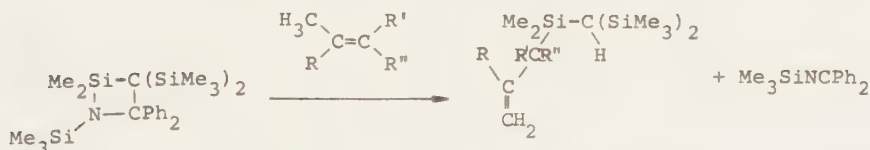
R'	$^1\text{H-NMR-Spektren (90 MHz, ppm, i-TMS):$											
	Ether						Benzol					
	s, CH	s, 2Me ₃ Si	s, Me ₂ Si	m, SiCH	m, =CMe	m, =CH	s, CH	s, 2Me ₃ Si	s, Me ₂ Si	m, SiCH	m, =CMe	m, =CH
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-$	-0,658	0,138	0,130	1,610	/	4,703 4,861	-0,784	0,127	0,138	1,593	/	4,783 4,933
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{OMeH}-$	-0,712	0,143	0,203	1,688	1,253 (-CMe)	4,755						
$\text{H}_2\text{C}=\text{OMe}-\text{CH}_2-$ ^{a)}	-0,750	0,155	0,173	1,700	1,750	4,558	-0,762	0,157	0,195	1,720	1,725	4,717

R'	$\underline{\text{M}}_{\text{r}}$	$\text{M}^+ / 70 \text{ eV}$ ^{b)}	Kp. [°C]
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-$	258,6	258	45
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{OMeH}-$	272,7	272	50
$\text{H}_2\text{C}=\text{OMe}-\text{CH}_2-$	272,7	272	80 1 Torr

a) vgl. Lit. 4

b) Die Massenspektren (70 eV) weisen stets Peaks geringer ($<5\%$) für $\frac{\text{m}}{\text{z}}=\text{M}^+$, mittlerer (ca. 20%) für $\frac{\text{m}}{\text{z}}=(\text{M}-15)^+$ und hoher ($>80\%$) für $\frac{\text{m}}{\text{z}}=(\text{M}-\text{R}')^+$ bzw. $\frac{\text{m}}{\text{z}}=(\text{Me}_3\text{Si})^+$ Intensität auf.

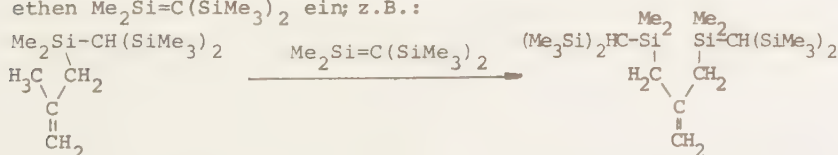
Ergebnis: Vergleichsweise rasch geht das bei der Thermolyse des Azasilacyclobutans freigesetzte Silaethen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ mit Enen des Typs $\text{H}_3\text{C}(\text{R})\text{C}=\text{CR}'\text{R}''$ ($\text{R}, \text{R}', \text{R}'' = \text{H}$ oder Me) in Et_2O bei 100°C En-Reaktionen ein^{Anm.)}:



Versuche 40-42: Thermolyse von 2,2-Dimethyl-4,4-diphenyl-1,3,3-tris(trimethylsilyl)-1-aza-2-silacyclobutan in Gegenwart von Paaren unterschiedlicher Ene in Et_2O bei 100°C

Die Konkurrenzreaktionen werden folgendermaßen durchgeführt: In drei NMR-Rohren werden zu je 0,03 g (0,064 mmol) Azasilacyclobutan - gelöst in je 0,4 ml Et_2O - Paare von Enen (0,3 mmol, ca. 5fache Menge von jedem einzelnen) in der in Kap. 1.1. beschriebenen Weise nacheinander einkondensiert, wobei auf das exakte Stöchiometrieverhältnis jedes einzelnen Paares genau geachtet wird. Man schmilzt die NMR-Röhrchen ab (im HV) und thermolysiert 24 Stnden lang bei 100°C (quantitativer Umsatz, vgl. Vers. 38). Danach läßt man die Röhrchen auf Raumtemperatur kommen und bestimmt die jeweiligen Ausbeuteverhältnisse ^1H -NMR-

Anm.: Bei der Thermolyse des Azasilacyclobutans in Gegenwart eines Unterschusses der eingesetzten Ene tritt in allen Fällen (mit Ausnahme von Propen) eine Weiterreaktion der noch vorhandenen En-Komponente im zuerst gebildeten Produkt mit dem Silaethen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ ein; z.B.:



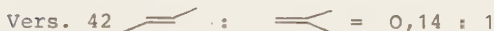
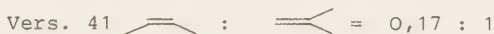
spektroskopisch. Im einzelnen werden folgende Paare zusammengestellt: Vers. 40, Propen und Isobuten; Vers. 41, cis-2-Buten und Isobuten; Vers. 42, trans-2-Buten und Isobuten.

Auswertung: Unter der Annahme, daß sich alle eingesetzten Gase ähnlich gut in Et_2O lösen und daß bei den gewählten Mengen keine Weiterreaktion von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ mit bereits gebildeten En-Reaktionsprodukten stattfindet (vgl. Anm. Vers. 39), ergeben sich für die einzelnen Paare folgende Reaktivitätsverhältnisse: $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$ (100): $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ (63): $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$ (18): $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ (14) (Produktausbeuten).

Ergebnis: Das Silaethen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ - freigesetzt aus dem Azasilacyclobutan in Et_2O bei 100°C - reagiert mit allen eingesetzten Enen quantitativ auf folgende Weise:



wobei die gefundenen Reaktivitätsverhältnisse (bei Berücksichtigung der Tatsache, daß außer Propen alle eingesetzten Ene zwei mögliche Gruppierungen für eine En-Reaktion haben, ihre Reaktivität also halbiert werden muß) von $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$ (100): $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ (80): $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$ (14): $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ (11) eine hohe Substratspezifität wahrscheinlich machen⁹⁾:



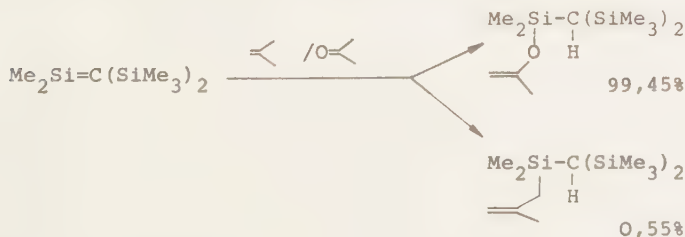
Versuch 43: Thermolyse von 2,2-Dimethyl-4,4-diphenyl-1,3,3-tris-(trimethylsilyl)-1-aza-2-silacyclobutan in Gegenwart von 2-Methylpropen (Isobuten) und Aceton im Verhältnis 100 : 1 in Et₂O bei 100°C

In einem abgeschmolzenen NMR-Rohr werden 25 mg (53 µmol) Aza-silacyclobutan - gelöst in 0,4 ml Et₂O - 5,9 µl (80 µmol, 50% Überschuß) Aceton und 44,1 mg (8,0 mmol, 150fache Menge) Isobuten 24 Stunden lang auf 100°C erhitzt. Ein bei Raumtemperatur in Et₂O aufgenommenes ¹H-NMR-Spektrum (90 MHz, i-TMS, ppm, Silylbereich) zeigt folgende Signale:

chem. Verschiebung	Zuordnung	%Anteil	Charakterisierung
-0,030 (s, Me ₃ Si);	Me ₃ SiNCPh ₂	100	Lit. 47
-0,433 (s, C-H), 0,157 (s, 2Me ₃ Si), 0,305 (s, Me ₂ Si);	$ \begin{array}{c} \text{Me}_2\text{Si}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{H} \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3 \end{array} $	64	Lit. 1
-0,748 (s, C-H), 0,157 (s, 2Me ₃ Si), 0,173 (s, Me ₂ Si)	$ \begin{array}{c} \text{Me}_2\text{Si}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \\ \quad \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2 \end{array} $	36	Lit. 4

Auswertung: Da die Protonenresonanzsignale für die 2Me₃Si-Gruppen beider En-Reaktionsprodukte die gleiche chem. Verschiebung aufweisen, zieht man zur Bestimmung der prozentualen Produktausbeuten die Flächen für die Resonanzsignale der Me₂Si-Gruppen heran. Unter Berücksichtigung der 100fach eingesetzten Menge von Isobuten gegenüber Aceton ergibt sich das Reaktivitätsverhältnis von Isobuten zu Aceton zu 36 : (64x100) = 1 : 180.

Ergebnis: Das bei der Thermolyse des Azasilacyclobutans bei 100°C in Et₂O im Gleichgewicht freigesetzte Silaethen Me₂Si=C(SiMe₃)₂ reagiert mit Aceton 180mal schneller als mit Isobuten:



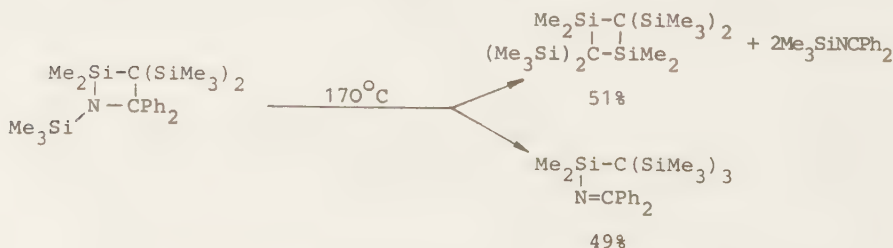
3.3.4. [2+2]-Cycloadditionen von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$

Versuch 44: Thermolyse von 2,2-Dimethyl-4,4-diphenyl-1,3,3-tris(trimethylsilyl)-1-aza-2-silacyclobutan in Et_2O bei 170°C

In einem abgeschmolzenen Bombenrohr werden 0,75 g (1,60 mmol) Azasilacyclobutan - gelöst in 5 ml Et_2O - 15 Stunden lang auf 170°C erhitzt. Man läßt abkühlen, öffnet das Bombenrohr und fertigt von der gelben Reaktionslösung ein ^1H -NMR-Spektrum an. Es zeigt folgende Signale (90 MHz, ppm, Et_2O , i-TMS, Silylbe-reich):

chem. Verschiebung	Zuordnung	%Anteil	Charakterisierung
0,260 (s, 4 Me_3Si),	$\text{Me}_2\text{Si}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$	51	Lit. 1
0,552 (s, 2 Me_2Si);	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}-\text{SiMe}_2$		
-0,008 (s, Me_2Si),	$\text{Me}_2\text{Si}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$	49	Lit. 1
0,315 (s, 3 Me_3Si);	$\text{N}=\text{CPh}_2$		
-0,030 (s, Me_3Si)	$\text{Me}_3\text{SiNCPH}_2$	51	Lit. 47

Ergebnis: Bei der vollständigen Thermolyse des Azasilacyclobu-tans in Et_2O bei 170°C entsteht - neben dem Insertionsprodukt von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ in die N-Si-Bindung von $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{CPh}_2$ (vgl. Vers. 36) - das Dimerisationsprodukt von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ als [2+2]-Cycloaddukt mit sich selbst zu 51%⁹⁾:



Versuch 45: Umsetzung von 2,2-Dimethyl-4,4-diphenyl-1,3,3-tris-(trimethylsilyl)-1-aza-2-silacyclobutan mit Methylvinylether ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{OCH}_3)\text{H}$) im Verhältnis 1 : 5 in Et_2O bei 100°C

Zu 0,09 g (0,18 mmol) Azasilacyclobutan - gelöst in 0,6 ml Et_2O - kondensiert man in ein angesetztes NMR-Rohr 0,05 g (0,9 mmol, 5fache Menge) Methylvinylether. Man schmilzt das evakuierte NMR-Rohr ab und thermolysiert 10 Stunden lang bei 100°C . Ein bei Raumtemperatur aufgenommenes ^1H -NMR-Spektrum (90 MHz, ppm, Et_2O , i-TMS, Silylbereich) der gelben Reaktionslösung zeigt folgende Signale:

chem. Verschiebung	Zuordnung	%Anteil	Charakterisierung
0,108 (s, Me_3Si), 0,176 (s, Me_3Si), 0,306 (s, MeSi), 0,382 (s, MeSi);	$\begin{array}{c} \text{Me}_2\text{Si}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \\ \quad \\ \text{H}_2\text{C}-\text{C}-\text{OCH}_3 \\ \\ \text{H} \end{array}$	100	s. unten
-0,028 (s, Me_3Si)	$\text{Me}_3\text{SiNCPH}_2$	100	Lit. 47

Man öffnet das NMR-Rohr, zieht am ÖV alles Flüchtige ab und destilliert bei $45^\circ\text{C}/\text{HV}$ 45 mg (0,16 mmol, 92% d. Theorie) 1,1-Dimethyl-2,2-bis(trimethylsilyl)-3-methoxy-1-silacyclobutan als farblose Flüssigkeit in einen Fifi.

Charakterisierung von 1,1-Dimethyl-2,2-bis(trimethylsilyl)-3-

$\begin{array}{c} \text{Me}_2\text{Si}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \\ \quad \\ \text{H}_2\text{C}-\text{C}-\text{OMe} \\ \\ \text{H} \end{array}$	methoxy-1-silacyclobutan: farblose Flüssigkeit Kp.: $45^\circ\text{C}/\text{HV}$ $\underline{M}_r$: 274,6 (MS : 274)
---	--

Analysen:	%C	%H
ber.:	52,48	11,01
gef.:	51,86	11,47

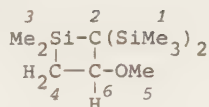
^1H -NMR-Spektren (90 MHz, ppm, i-TMS):

Lösungsmittel	chem. Verschiebung
Et_2O	0,108 (s, Me_3Si), 0,176 (s, Me_3Si), 0,306 (s, MeSi), 0,382 (s, MeSi), 1,748 (m, SiCH_2), 3,137 (s, OMe), 4,115 (m, CH);
Bz	0,117 (s, Me_3Si), 0,158 (s, Me_3Si), 0,196 (s, MeSi), 0,273 (s, MeSi), 1,379 (m, SiCH_2), 3,014 (s, OMe), 4,008 (m, CH).

^{13}C -NMR-Spektrum $\{^1\text{H}\}$ (Lsm.: C_6D_6 , i-TMS) δ :

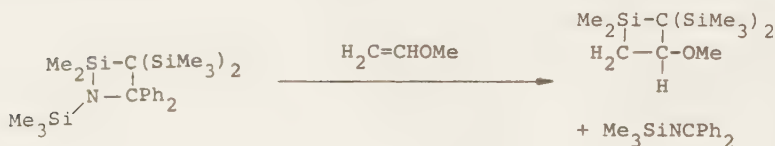
Zuordnung:

1: 2,38, 2: 2,60, 3: 4,46,
4:23,90, 5:54,67, 6:79,81



Die relativ tieffeldverschobenen Lagen der C-Atome 4 und 6 gegenüber "normalen" Alkyl- bzw. Alkoxy- ^{13}C -shifts sprechen für ein vergleichsweise gespanntes Ringsystem (vgl. z.B. ^{13}C von Vers. 52)

Ergebnis: Methylvinylether setzt sich mit dem bei 100°C im Gleichgewicht aus Azasilacyclobutan freigesetzten Silaethen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ in einer quantitativ - wohl nicht synchron²⁷⁾ - verlaufenden [2+2]-Cycloaddition um:



3.3.5. [2+3]-Cycloadditionen von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$

Versuch 46: Umsetzung von 2,2-Dimethyl-4,4-diphenyl-1,3,3-tris-(trimethylsilyl)-1-aza-2-silacyclobutan mit tert.-Butylazid im Verhältnis 1 : 2 in Et_2O bei 100°C

Eine Lösung von 0,1 g (0,21 mmol) Azasilacyclobutan und 40 μl (0,42 mmol, doppelte Menge) tert.-Butylazid in 0,6 ml Et_2O wird 15 Stunden lang auf 100°C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur zeigt ein ^1H -NMR-Spektrum (90 MHz, Et_2O , ppm, i-TMS, Silylbereich) folgende Signale:

chem. Verschiebung	Zuordnung	%Anteil	Charakterisierung
0,178 (s, Me_3SiN),	$\begin{array}{c} \text{Me}_2\text{Si}-\text{C}-\text{SiMe}_3 \\ \parallel \\ \text{Me}_3\text{CN} \quad \text{N}_2 \\ \quad \quad \text{SiMe}_3 \end{array}$	100	Lit. 24
0,315 (s, Me_3SiC),			
0,415 (s, Me_2Si),			
1,408 (s, Me_3C);			
-0,029 (s, Me_3Si)	$\text{Me}_3\text{SiNCPh}_2$	100	Lit. 47

Ergebnis: Das thermisch freigesetzte Silaethen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ reagiert zunächst mit tert.-Butylazid zu einem [2+3]-Cycloaddukt, welches aber bei diesen Bedingungen instabil ist und sich in ein Diazomethanderivat umlagert²⁴⁾:



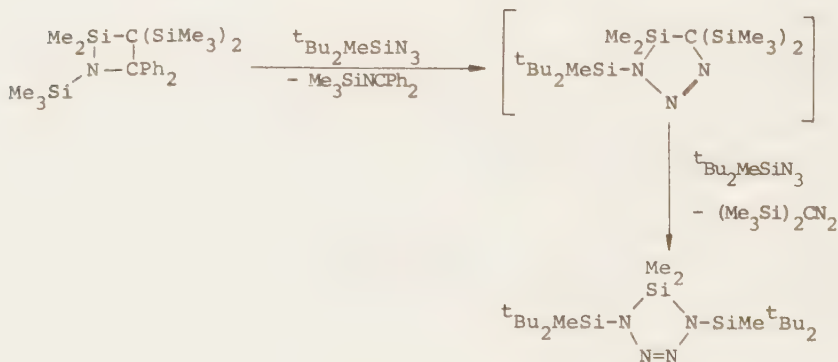
Versuch 47: Umsetzung von 2,2-Dimethyl-4,4-diphenyl-1,3,3-tris-(trimethylsilyl)-1-aza-2-silacyclobutan mit Di-tert.-butylmethylsilylazid ($\text{tBu}_2\text{MeSiN}_3$) im Verhältnis 1 : 3 in Et_2O bei 100°C

In einem abgeschmolzenen NMR-Rohr werden 52 mg (111 μmol) Azasilacyclobutan zusammen mit 66 mg (333 μmol , dreifache Menge) $\text{tBu}_2\text{MeSiN}_3$ und 0,5 ml Et_2O 12 Stunden lang auf 100°C erhitzt.

Das ^1H -NMR-Spektrum der gelben Reaktionslösung zeigt folgende Signale (90 MHz, Et_2O , ppm, i -TMS, Silylbereich):

chem. Verschiebung	Zuordnung	%Anteil	Charakterisierung
-0,030 (s, Me_3Si);	$\text{Me}_3\text{SiNCPH}_2$	100	Lit. 47
0,165 (s, $2\text{Me}_3\text{Si}$);	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$	100	Lit. 24
0,207 (s, 2MeSi), 0,298 (s, Me_2Si);	$\text{tBu}_2\text{MeSiN} \begin{array}{c} \text{Me}_2 \\ \text{Si} \\ \text{N}=\text{N} \end{array} \text{NSiMe}^t\text{Bu}_2$		Lit. 24
0,230 (s, MeSi)	$^t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$	Überschuß	Lit. 24

Ergebnis: Das primär aus dem Silaethen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ und $^t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$ gebildete [2+3]-Cycloaddukt spaltet bei 100°C in Et_2O das Silaketimin $\text{Me}_2\text{Si}=\text{NSiMe}^t\text{Bu}_2$ in einer [2+3]-Cycloreversion ab, welches mit im Überschuß vorhandenem Azid ein Silatetrazolin liefert²⁴⁾:



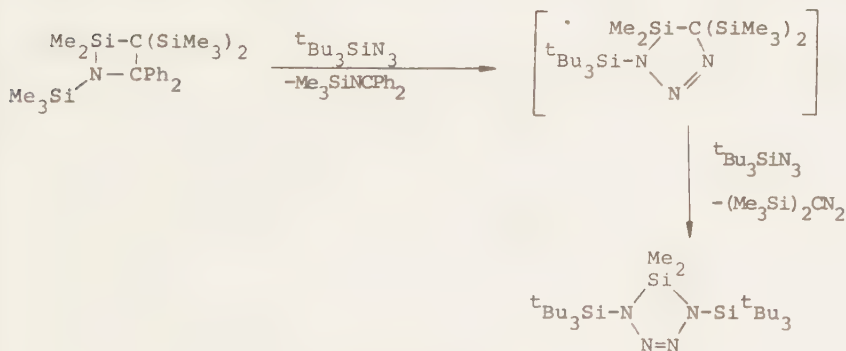
Versuch 48: Umsetzung von 2,2-Dimethyl-4,4-diphenyl-1,3,3-tris-(trimethylsilyl)-1-aza-2-silacyclobutan mit Tri-ter.-butylsilylazid ($^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$) im Verhältnis 1:3 in Et_2O bei 100°C

In einem abgeschmolzenen NMR-Rohr werden 0,03 g (64 μmol) Aza-silacyclobutan und 0,046 g (192 μmol , dreifache Menge) $^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ -

gelöst in 0,4 ml Et₂O - 12 Stunden lang auf 100°C erhitzt. Das bei Raumtemperatur aufgenommene ¹H-NMR-Spektrum (90 MHz, Et₂O, ppm, 1-TMS, Silylbereich) zeigt folgende Signallagen:

chem. Verschiebung	Zuordnung	%Anteil	Charakterisierung
-0,029 (s, Me ₃ Si);	Me ₃ SiNCPh ₂	100	Lit. 47
0,165 (s, 2Me ₃ Si);	(Me ₃ Si) ₂ CN ₂	100	Lit. 24
0,583 (s, Me ₂ Si)	$ \begin{array}{c} \text{Me}_2 \\ \\ \text{Si} \\ / \quad \backslash \\ {}^t\text{Bu}_3\text{Si}-\text{N} \quad \text{N}-\text{Si}-{}^t\text{Bu}_3 \\ \backslash \quad / \\ \text{N}=\text{N} \end{array} $	100	Lit. 24

Ergebnis: Analog zum Versuch 47 wird auch hier aus Me₂Si=C(SiMe₃)₂ und ^tBu₃SiN₃ ein [2+3]-Cycloaddukt als Primärprodukt gebildet, welches sich aber bei 100°C quantitativ - unter Me₂Si=NSi^tBu₃-Abspaltung - zu einem Silatetrazolin umwandelt²⁴⁾ (vgl. auch Vers. 5):



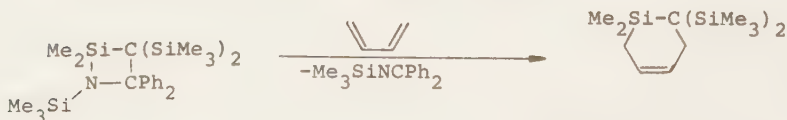
3.4.6. [2+4]-Cycloadditionen von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$

Versuch 49: Umsetzung von 2,2-Dimethyl-4,4-diphenyl-1,3,3-tris-(trimethylsilyl)-1-aza-2-silacyclobutan mit 1,3-Butadien im Verhältnis 1 : 5 in Et_2O bei 100°C

0,04 g (85 μmol) Azasilacyclobutan werden zusammen mit 23 mg (426 μmol , 5fache Menge) 1,3-Butadien - gelöst in 0,4 ml Et_2O - in einem abgeschmolzenen NMR-Rohr 12 Stunden lang bei 100°C gehalten. Ein bei Raumtemperatur aufgenommenes ^1H -NMR-Spektrum zeigt folgende Signallagen (90 MHz, Et_2O , ppm, i-TMS, Silyl-bereich):

chem. Verschiebung	Zuordnung	%Anteil	Charakterisierung
-0,030 (s, Me_3Si);	$\text{Me}_3\text{SiNCPH}_2$	100	Lit. 47
0,125 (s, $2\text{Me}_3\text{Si}$),	$\text{Me}_2\text{Si}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$	100	Lit. 4
0,195 (s, Me_2Si)			

Ergebnis: Das thermisch bei 100°C in Et_2O aus dem Azasilacyclobutan im Gleichgewicht in Freiheit gesetzte Silaethen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ reagiert zu 100% mit 1,3-Butadien in einer [2+4]-Cycloaddition:



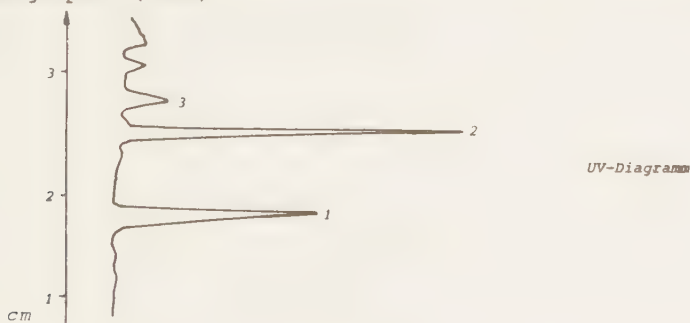
Versuch 50: Umsetzung von 2,2-Dimethyl-4,4-diphenyl-1,3,3-tris-(trimethylsilyl)-1-aza-2-silacyclobutan mit 2-Methyl-1,3-butadien (Isopren) im Verhältnis 1 : 5 in Et_2O bei 100°C

In einem abgeschmolzenen Bombenrohr werden 0,7 g (1,5 mmol) Azasilacyclobutan zusammen mit 0,75 ml (7,5 mmol, 5fache Menge) Isopren - gelöst in 20 ml Et_2O - zwei Stunden lang auf 100°C erhitzt. Das ^1H -NMR-Spektrum eines mit der gleichen Reaktionslösung gefüllten und mitthermolysierten NMR-Rohres zeigt danach 100% Umsatz (kein Resonanzsignal mehr für das

Azasilacyclobutan). Das Bombenrohr wird geöffnet und die gelbe Lösung in einen Kolben überführt. Man setzt ca. 5 ml MeOH^{Anm.)} zu und rührt ca 15 Minuten bei Raumtemperatur. Anschließend wird am ÖV alles Flüchtige abgezogen und bei 70°C/HV eine schwachgelbe Flüssigkeit in einen Fifi destilliert. Ein ¹H-NMR-Spektrum des Destillates zeigt folgende Signale (90 MHz, Et₂O, ppm, i-TMS, Silylbereich):

chem. Verschiebung	Zuordnung	%Anteil	Charakterisierung
-0,667 (s, C-H), 0,140 (s, Me ₂ Si), 0,175 (s, 2Me ₃ Si);	 Me ₂ Si-C(SiMe ₃) ₂ H	23	s. unten
0,127 (s, 2Me ₃ Si), 0,198 (s, Me ₂ Si)	 Me ₂ Si-C(SiMe ₃) ₂	77	s. unten

Die weitere Aufarbeitung erfolgt durch Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC):



HPLC-Diagramm der Trennung von Vers. 50

Flußmittel MeOH, Säulenmaterial ODS, Flußgeschwindigkeit 22ml/min (44 bar Säulenvordruck).

Es werden drei Fraktionen mit den Retentionszeiten 1.8, 2.5 und 2.7 cm (1 cm $\hat{=}$ 4 min) isoliert, welche am Rotationsverdampfer

Anm.: Um Me₃SiNCPPh₂ zu Me₃SiOMe und HNCPPh₂ zu hydrolysieren, da bei der später durchgeführten HPLC-Trennung MeOH als Flußmittel dient.

vom Flußmittel befreit und charakterisiert werden.

Charakterisierung von Fraktion 1: 3-Methylen-5,5-dimethyl-6-trimethylsilyl-7,7-dimethyl-5,7-disila-1-okten (En-Reaktionsprodukt)
 farblose Flüssigkeit
 Kp.: 70°C/HV
 $\underline{M}_r$: 284,7 (MS: 284)

$^1\text{H-NMR-Spektren}$ (90 MHz, ppm, i-TMS):

Lösungsmittel	chem. Verschiebung
$(\text{C}_2\text{D}_5)_2\text{O}$	-0,667 (s, CH), 0,140 (s, Me_2Si), 0,175 (s, $2\text{Me}_3\text{Si}$), 1,612 (m, SiCH_2), 4,780 (m, 5 =CH);
Bz	-0,533 (s, CH), 0,078 (s, Me_2Si), 0,167 (s, $2\text{Me}_3\text{Si}$), 1,500 (m, SiCH_2), 4,650 (m, 5 =CH).

Die Annahme, daß es sich um ein En-Reaktionsprodukt handelt wird durch das Auftreten eines gegenüber i-TMS hochfeldverschobenen Protonenresonanzsignales sowie durch die Integration der Vinyl- und Allylprotonen gerechtfertigt.

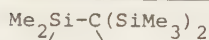
Massenspektrum 70 eV:

$\frac{m}{z}$	rel. Intensität	wahrscheinl. Fragment
284	2	$(M)^+$
269	10	$(M-15)^+$
217	100	$(\text{Me}_2\text{SiCH}(\text{SiMe}_3)_2)^+$
201	6	$(\text{Me}_2\text{SiCH}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}_2))^+$
129	23	$(\text{Me}_2\text{SiCHSiMe}_2)^+$
73	39	$(\text{Me}_3\text{Si})^+$

metastabiler Peak:

$m^*\text{ber.}$	$m^*\text{gef.}$	mögl. Zerfallsschritt	elim. Neutralteilchen
76,69	76,7	$217^+ - 88 \rightarrow 129^+$	SiMe_4

Charakterisierung von Fraktion 2: 1,1,4-Trimethyl-6,6-bis(tri-



methylsilyl)-1-sila-3-cyclohexen (Cycloaddukt)

farblose hochviskose Flüssigkeit

Kp.: 70°C/HV

$\underline{M}_r$: 284,7 (MS: 284)

^1H -NMR-Spektren (90 MHz, ppm, i-TMS):

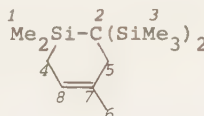
Lösungsmittel chem. Verschiebung

(C_2D_5)₂O 0,127 (s, 2Me₃Si), 0,198 (s, Me₂Si), 1,130 (s, SiCH₂),
1,672 (s, CH₃), 2,325 (m, OCH₂), 5,467 (m, =CH);

Bz 0,125 (s, 2Me₃Si), 0,168 (s, Me₂Si), 1,063 (s, SiCH₂),
1,683 (s, CH₃), 2,267 (m, OCH₂), 6,000 (m, =CH).

^{13}C -NMR-Spektrum (^1H) (Lsm.: C₆D₆, e-TMS) δ :

Zuordnung:



1: 2,03 2: 4,74
3: 4,89 4: 17,05 7: 135,96
5: 27,38 6: 28,02 8: 123,11

Das Auftreten zweier Resonanzsignale für sp²-hybridisierte C-Atome spricht für das Vorliegen eines Silacyclohexenes.

Massenspektrum 70 eV:

$\frac{m}{z}$	rel. Intensität %	wahrscheinl. Fragment
284	8	(M) ⁺
269	4	(M-15) ⁺
228	11	(HCSiMeC(SiMe ₃) ₂ CH ₂) ⁺
216	5	(Me ₂ Si=C(SiMe ₃) ₂) ⁺
210	9	(H ₂ CSiMe ₂ C(SiMe ₃)CHCMeCH) ⁺
201	10	(Me ₂ SiC(SiMe ₃)(SiMe ₂)) ⁺
196	17	(H ₂ CSiMeC(SiMe ₃)CH ₂ CMeCH) ⁺
181	10	(H ₂ CSiC(SiMe ₃)CH ₂ CMeCH) ⁺
155	15	(H ₂ CSiMeC(SiMe ₃)CH) ⁺
122	14	(H ₂ CSiMeCCHCMeCH) ⁺
73	100	(Me ₃ Si) ⁺

metasatbbile Peaks:

m*ber.	m*gef.	mögl. Zerfallschritt	elim. Neutralteilchen
155,28	155,3	284 ⁺ - 74 + 210 ⁺	HSiMe ₃
187,04	187,0	216 ⁺ - 15 + 201 ⁺	Me
135,26	135,2	184 ⁺ - 88 + 196 ⁺	SiMe ₄

Charakterisierung von Fraktion 3: 1,1,3-Trimethyl-6,6-bis(trimethylsilyl)-1-sila-3-cyclohexen (Cycloaddukt)

$\text{Me}_2\text{Si}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$

farblose hochviskose Flüssigkeit

Kp.: 70°C/HV

$\underline{M}_r$: 284,7 (MS: 284)

^1H -NMR-Spektren (90 MHz, i-TMS, ppm):

Lösungsmittel	chem. Verschiebung
$(\text{C}_2\text{D}_5)_2\text{O}$	0,127 (s, $2\text{Me}_3\text{Si}$), 0,198 (s, Me_2Si), 1,063 (m, SiCH_2), 1,627 (s, CH_3), 2,392 (m, CCH_2), 5,467 (m, $=\text{CH}$);
Bz	0,152 (s, $2\text{Me}_3\text{Si}$), 0,175 (s, Me_2Si), 1,055 (m, SiCH_2), 1,624 (s, CH_3), 2,342 (m, CCH_2), verd.

Auf Grund der geringen Substanzmenge war es nicht möglich, ein ^{13}C -NMR-Spektrum aufzunehmen, doch läßt die große Ähnlichkeit der ^1H -NMR-Spektren der beiden zuletzt charakterisierten Verbindungen den Schluß zu, daß es sich in beiden Fällen um Sila-cyclohexene handelt. Die oben getroffenen Zuordnungen der ^1H -NMR-Spektren zu 1,1,4- bzw. 1,1,3-Trimethyl-1-sila-3-cyclohexenen scheint - neben theoretischen Überlegungen (vgl. Kap. 2.5.1. S. 35,36) - auch dadurch bestätigt, daß die Protonenresonanzsignale (bedingt durch den induktiven Effekt der Methylgruppe in 4- bzw. 3-Position) für die SiCH_2 -Gruppen im Falle der 4-methylierten Verbindung relativ zur 3-methylierten Verbindung tieffeld verschoben und die für die CCH_2 -Gruppen im Falle der 3-methylierten Verbindung relativ zur 4-methylierten Verbindung hochfeldverschoben sind.

Massenspektrum 70 eV:

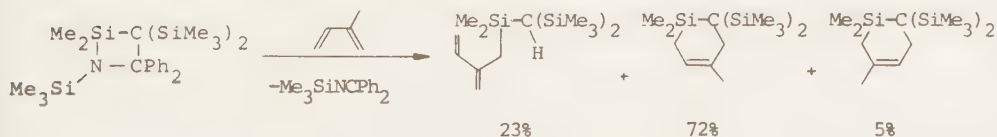
$\frac{m}{z}$	rel. Intensität %	wahrscheinl. Fragment
284	17	$(\text{M})^+$
269	10	$(\text{M}-15)^+$
229	13	$(\text{H}_2\text{CSiMeC}(\text{SiMe}_3)_2\text{CH}_2)^+$
216	4	$(\text{Me}_2\text{SiC}(\text{SiMe}_3)_2)^+$
201	13	$(\text{Me}_2\text{SiC}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}_2))^+$
196	29	$(\text{H}_2\text{CSiMeC}(\text{SiMe}_3)\text{CH}_2\text{CHCMe})^+$
181	19	$(\text{H}_2\text{CSiC}(\text{SiMe}_3)\text{CH}_2\text{CHCMe})^+$
155	14	$(\text{H}_2\text{CSiMeC}(\text{SiMe}_3)\text{CH})^+$
122	10	$(\text{H}_2\text{CSiMeCCHCHCMe})^+$
73	100	$(\text{Me}_3\text{Si})^+$

metastabile Peaks:

m*ber.	m*gef.	mögl. Zerfallsschritt	elim. Neutralteilchen
155,28	155,3	$284^+ - 74 \rightarrow 210^+$	HSiMe ₃
187,04	187,0	$216^+ - 15 \rightarrow 201^+$	Me
135,26	135,2	$284^+ - 88 \rightarrow 196^+$	SiMe ₄
167,15	167,2	$196^+ - 15 \rightarrow 181^+$	Me

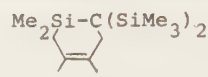
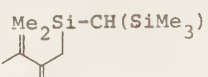
Prozentuale Anteile der Fraktionen: Die Bestimmung der prozentualen Anteile vom En-Reaktionsprodukt und den beiden isomeren Silacyclohexenen erfolgte durch Ausmessen der Signalflächen des HPLC-Diagramms für den Brechungsindexdetektor. Danach ergibt sich ein Verhältnis der Fraktion von 1, 2 und 3 von 23 : 72 : 5.

Ergebnis: Bei der Umsetzung des Silaethens Me₂Si=C(SiMe₃)₂ - gebildet durch Thermolyse des Azasilacyclobutans mit Isopren - entstehen bei quantitativem Umsatz ein En-Reaktionsprodukt und 2 isomere [2+4]-Cycloaddukte:

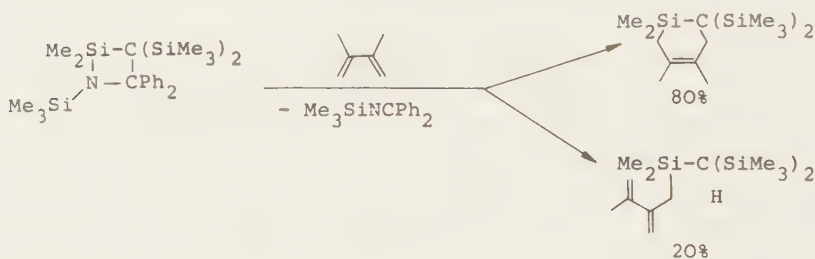


Versuch 51: Umsetzung von 2,2-Dimethyl-4,4-diphenyl-1,3,3-tris(trimethylsilyl)-1-aza-2-silacyclobutan mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (DMB) im Verhältnis 1 : 5 in Et₂O bei 100°C

0,04 g (85 µmol) Azasilacyclobutan - gelöst in 0,4 ml Et₂O - werden zusammen mit 47 µl (426 mmol, 5-fache Menge) DMB in einem abgeschmolzenen NMR-Rohr 5 Stunden lang auf 100°C erhitzt. Bei Raumtemperatur zeigt danach ein ¹H-NMR-Spektrum (90 MHz, Et₂O, ppm, i-TMS, Silylbereich) folgende Signallagen:

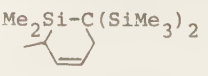
chem. Verschiebung	Zuordnung	%-Ausbeute	Charakterisierung
0,088 (s, 2Me ₃ Si),		80	Lit. 1
0,165 (s, Me ₂ Si);			
-0,600 (s, CH),		20	Lit. 1
0,087 (s, 2Me ₃ Si),			
0,107 (s, Me ₂ Si);			
-0,030 (s, Me ₃ Si)	Me ₃ SiNCPH ₂	100	Lit.47

Ergebnis: Thermisch aus Azasilacyclobutan erzeugtes Silaethen Me₂Si=C(SiMe₃)₂ geht mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien in einer quantitativ verlaufenden Reaktion in Et₂O bei 100°C sowohl eine [2+4]-Cycloaddition als auch eine En-Reaktion ein ⁴⁹):

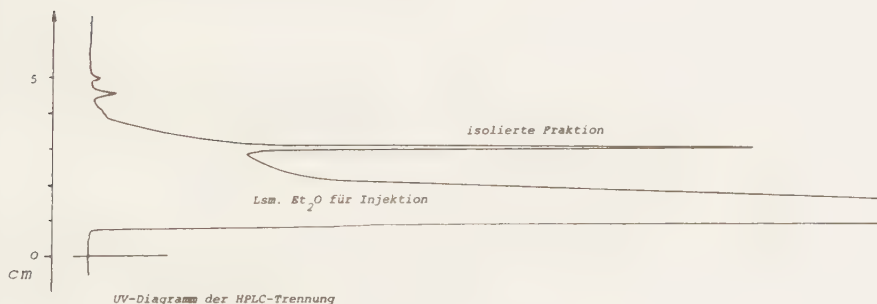


Versuch 52: Umsetzung von 2,2-Dimethyl-4,4-diphenyl-1,3,3-tris(trimethylsilyl)-1-aza-2-silacyclobutan mit trans-1,3-Pentadien im Verhältnis 1 : 5 in Et₂O bei 100°C

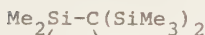
1,0 g (2,1 mmol) Azasilacyclobutan - gelöst in 20 ml Et₂O - werden zusammen mit 1,0 ml (10 mmol, etwa 5-fache Menge) trans-1,3-Pentadien 5 Stunden lang auf 100°C erhitzt. Von einem ¹H-NMR-Rohr, das die gleiche Reaktionslösung enthält und den gleichen Reaktionsbedingungen unterworfen war, wird ein Spektrum bei Raumtemperatur aufgenommen. Es zeigt folgende Signale (90 MHz, ppm, Et₂O, i-TMS, Silylbereich):

chem. Verschiebung	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
0,185 (s, Me ₃ Si) /		100	s. unten
0,232 (s, Me ₃ Si),			
0,223 (s, MeSi) /			
0,238 (s, MeSi);			
0,029 (s, Me ₃ Si)	Me ₃ SiNCPH ₂	100	Lit. 47

Das Bombenrohr wird geöffnet, die gelbe Flüssigkeit in einen Kolben überführt und anschließend mit ca. 5 ml MeOH ^{Anm.)} versetzt. Nach ca. 15 Minuten wird im ÖV alles Flüchtige abgezogen und bei ca. 80°C/HV ein farbloser wachsartiger Festkörper als Rohprodukt in einen Fifi destilliert. Die weitere Reinigung des Rohprodukts erfolgt durch HPLC (Flußmittel MeOH, Säulenmaterial ODS, Flußrate: 22 ml/min $\pm$ 44 bar Säulenvordruck) und liefert ein Hauptprodukt > 95% mit der Retention 2,87 cm (1 cm $\pm$ 4min). Man zieht am Rotationsverdampfer alles Flüchtige ab und isoliert 0,51 g (1,8 mmol, 86% d. Theorie) von 1,1,2-Trimethyl-6,6-bis(trimethylsilyl)-1-sila-3-cyclohexen als farblosen Festkörper.



Charakterisierung von 1,1,2-Trimethyl-6,6-bis(trimethyl-



silyl)-1-sila-3-cyclohexen:

farbloser Festkörper

Sublp.: 80°C/HV

Fp: 109 - 111°C

M_r : 284,7 (MS: 284)

IR-Spektrum $\nu_{\text{C}=\text{C}} = 1625 \text{ cm}^{-1}$

Analysen:	%C	%H
ber:	59,7	11,33
gef:	58,75	10,62

Anm.: vgl. Versuch 50

¹H-NMR-Spektren (90 MHz, ppm i-TMS):

Lösungsmittel	chem. Verschiebung
Et ₂ O	0,185 (s, Me ₃ Si), 0,227 (s, Me ₃ Si), 0,223 (s, MeSi), 0,238 (s, MeSi), verd., 1,267 (d, CH ₃ , J = 7 Hz), verd., 6,167 (m, 2 = CH)
CCl ₄	0,147 (s, Me ₃ Si), 0,197 (s, Me ₃ Si), 0,132 (s, MeSi), 0,233 (s, MeSi), 1,300 (m, SiCH), 1,277 (d, CH ₃ , J = 6,5 Hz), 2,383 (m, CCH ₂), 5,567 (m, 2 = CH)
C ₆ D ₆	0,196 (s, Me ₃ Si), 0,218 (s, Me ₃ Si), 0,139 (s, MeSi), 0,218 (s, MeSi), 1,134 (m, SiCH), 1,224 (d, CH ₃ , J = 7,3 Hz), 2,564 (m, CCH ₂), 5,508 (m, 2 = CH)

¹³C-NMR-Spektrum {¹H} (Lsm.: C₆D₆, e-TMS) δ:

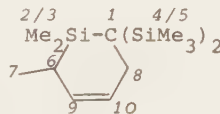
Zuordnung:

1: 5,38; 2/3: 2,05/2,16;

4/5: 3,70/5,38; 6: 16,83;

7: 23,71; 8: 33,47;

9: 129,44; 10: 137,48;



Das Auftreten von zwei sp²-hybridisierten C-Atomen(C9 und C10) spricht ebenso für die oben angegebene Strukturformel wie die durch Asymmetrie an C6 bedingte Aufspaltung der Signale für C2/3 und C4/5.

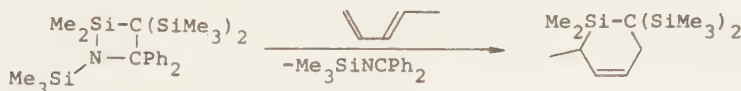
Massenspektrum 70 eV:

$\frac{m}{z}$	rel. Intensität %	wahrscheinl. Fragment
284	26	(M) ⁺
296	14	(M-15) ⁺
216	36	(Me ₂ SiC(SiMe ₃) ₂) ⁺
210	16	(HCC(SiMe ₃)SiMe ₂ CHMeCHCH) ⁺
201	42	(Me ₂ SiC(SiMe ₃)(SiMe ₂)) ⁺
196	20	(H ₂ CC(SiMe ₃)SMeCHMeCHCH) ⁺
181	28	(H ₂ CC(SiMe ₃)SiCHMeCHCH) ⁺
73	100	(Me ₃ Si) ⁺

metastabile Peaks:

m*ber.	m*gef.	mögl. Zerfallsschritt	elim. Neutralteilchen
153,28	155,3	$284^+ - 74 \rightarrow 210^+$	HSiMe_3
187,04	187,0	$216^+ - 15 \rightarrow 201^+$	Me

Ergebnis: Bei der Umsetzung von thermisch im Gleichgewicht gebildetem $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ mit überschüssigem trans-1,3-Pentadien in Et_2O bei 100°C entsteht in der Nachweisgenauigkeit der ^1H -NMR-Spektroskopie ($> 95\%$) quantitativ ein [2+4] - Cycloadditionsaddukt:



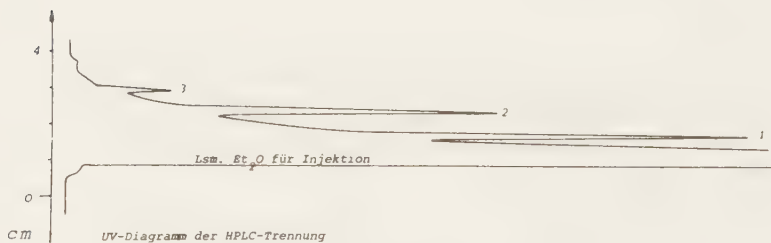
Versuch 53: Umsetzung von 2,2-Dimethyl-4,4-diphenyl-1,3,3-tris(trimethylsilyl)-1-aza-2-silacyclobutan mit cis-1,3-Pentadien im Verhältnis 1 : 15 in Et_2O bei 120°C

Gelöst in 5 ml Et_2O werden 0,19 g (0,41 mmol) Azasilacyclobutan und 0,61 ml (6,17 mmol) cis-1,3-Pentadien in einem abgeschmolzenen Bombenrohr - zusammen mit einem abgeschmolzenen NMR-Rohr, welches die gleiche Reaktionslösung enthält - 24 Stunden lang auf 100°C erhitzt. Da ein ^1H -NMR-Spektrum danach nur geringen ($< 20\%$) Umsatz zeigt, wird weitere 3 Tage auf 120°C erhitzt. Das mitthermolysierte NMR-Rohr liefert bei Raumtemperatur folgendes ^1H -NMR-Spektrum (90 MHz, ppm, Et_2O , i-TMS, Silylbereich):

chem. Verschiebung	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
0,185 (s, Me_3Si), 0,232 (s, Me_3Si), 0,223 (s, MeSi), 0,238 (s, MeSi);	$\text{Me}_2\text{Si}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ 	12	Vers.52
0,118 (s, Me_3Si), 0,207 (s, Me_3Si), 0,380 (s, breit, Me_2Si);	$\text{Me}_2\text{Si}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ 	76	s.unten

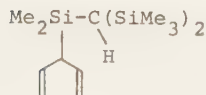
chem. Verschiebung	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
-0,717 (s, CH), 0,115 (s, Me ₂ Si), 0,155 (s, 2Me ₃ Si);	$\text{Me}_2\text{Si}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ 	12	s.unten
0,029 (s, Me ₃ Si)	Me ₃ SiNCPh ₂	100	Lit.47

Die Aufarbeitung erfolgt wie in den Versuchen 50 und 52 beschrieben durch Methanolyse und anschließende Fifiedestillation (80°C/HV) der Rohprodukte. Die HPLC-Trennung (Flußmittel MeOH, Flußrate: 22 ml/min $\pm$ 44 bar Säulendruck, Säulenmaterial ODS), liefert 3 Fraktionen mit den Retentionszeiten 1.70, 2.25 und 2.86 cm (1 cm $\pm$ 4 Minuten).



Von diesen 3 Fraktionen werden die flüchtigen Bestandteile am Rotationsverdampfer abgezogen und man charakterisiert die einzelnen Produkte.

Charakterisierung von Fraktion 1: 3-Vinyl-4,4-dimethyl-5-trimethylsilyl-6,6-dimethyl-4,6-disila-1-hepten(En-Reaktionsprodukt)



farblose Flüssigkeit

kp.: 80°C/HV

$\underline{M}_r$: 284,7 (MS: 284)

$^1\text{H-NMR-Spektren}$ (90 MHz, ppm, i-TMS):

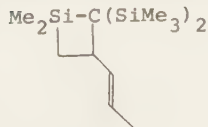
Lösungsmittel	chem. Verschiebung
$(\text{C}_2\text{D}_5)_2\text{O}$	-0,717 (s, CH), 0,114 (s, Me_2Si), 0,154 (s, $2\text{Me}_3\text{Si}$), 1,608 (m, SiCH), 4,717 (m, 6 =CH)
C_6D_6	-0,667 (s, CH), 0,165 (s, $2\text{Me}_3\text{Si}$), 0,177 (s, Me_2Si), 1,620 (m, SiCH), 4,902 (m, 6 =CH)

Das Vorliegen eines En-Reaktionsproduktes dokumentiert sich im $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ durch das Auftreten eines Protonenresonanzsignales bei $\delta = -0,667$ (Bz als Lsm.) und durch die Integration von 6-Vinylprotonen zu einem Allylproton.

Massenspektrum 70 eV:

$\frac{m}{e}$	relative Intensität %	wahrscheinliches Fragment
284	2	$(\text{M})^+$
269	7	$(\text{M}-15)^+$
217	100	$(\text{Me}_2\text{SiCH}(\text{SiMe}_3)_2)^+$
201	11	$(\text{Me}_2\text{SiC}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}_2))^+$
187	16	$(\text{MeSiCH}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}_2))^+$
129	33	$(\text{MeSiCH}(\text{SiMe}_3))^+$
73	89	$(\text{Me}_3\text{Si})^+$

Charakterisierung von Fraktion 2: 1,1-Dimethyl-2,2-bis(trimethylsilyl)-3-(1-propenyl)-1-silacyclobutan(Cycloaddukt)



farbloser Festkörper

Sublp.: $80^\circ\text{C}/\text{HV}$

Fp.: $45 - 47^\circ\text{C}$

$\underline{M}_r$: 284,7 (MS: 284)

IR-Spektrum $\nu_{\text{C}=\text{C}} = 1620 \text{ cm}^{-1}$

Analysen:	%C	%H
ber.:	59,07	11,33
gef.:	59,54	11,03

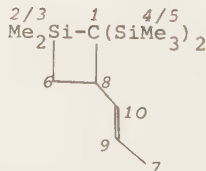
^1H -NMR-Spektren (90 MHz, ppm, i-TMS):

Lösungsmittel	chem. Verschiebung
$(\text{C}_2\text{D}_5)_2\text{O}$	0,118 (s, Me_3Si), 0,207 (s, Me_3Si), 0,381 (s, breit, Me_2Si), 1,192 (d, SiCH_2 , $J = 8,5 \text{ Hz}$), 1,633 (m, CH_3), 3,683 (m, CCH), 5,700 (m, 2 =CH)
CCl_4	0,087 (s, Me_3Si), 0,170 (s, Me_3Si), 0,372 (s, breit, Me_2Si), 1,183 (d, SiCH_2 , $J = 8,5 \text{ Hz}$), 1,633 (m, CH_3), 3,667 (m, CCH), 5,500 (m, 2 =CH)
C_6D_6	0,172 (s, Me_3Si), 0,270 (s, Me_3Si), 0,283 (s, MeSi), 0,302 (s, MeSi), 1,280 (d, SiCH_2 , $J = 9,0 \text{ Hz}$), 1,574 (m, CH_3), 3,644 (m, CCH), 5,538 (m, 2 =CH)

^{13}C -NMR-Spektrum $\{^1\text{H}\}$ (Lsm.: C_6D_6 , e-TMS) δ :

Zuordnung:

1: 5,80;	2/3: 2,24/3,84;
4/5: 2,84/4,90;	6: 13,15;
7: 24,34;	8: 35,69;
9: 120,15;	10: 138,65;



Zur Verdeutlichung, warum für die Fraktion 2 der HPLC-Trennung ein [2+2]-Cycloaddukt als Produkt angenommen wird, sind einige

Vergleiche zwischen [2+2]- und [2+4]-Cycloaddukten aufgeführt:

- Der relativ große Verschiebungsunterschied der sp^2 -Kohlenstoffatome im [2+2]-Cycloaddukt (ca. 19 ppm zwischen C9 und C10) beim ^{13}C -NMR-Spektrum spricht für eine exocyclische Anordnung (vgl. $\Delta=8$ ppm bei [2+4]-Cycloaddukten).

- Bedingt durch die Asymmetrie an C8 tritt im 1H -NMR-Spektrum des [2+2]-Cycloadduktes eine Aufspaltung der Signale für die Me_3Si - und $MeSi$ -Gruppen (Lsm. C_6D_6) auf, die jedoch mehr als doppelt so groß (ca. 5 Hz) ist als die bei asymmetrischen [2+4]-Cycloaddukten (ca. 2 Hz; vgl. Vers. 52 und das oben beschriebene [2+4]-Cycloaddukt).

- Die Schmelzpunkte der [2+4]-Cycloaddukte aus $Me_2Si=C(SiMe_3)_2$ und cis- bzw. trans-1,3-Pentadien betragen rund $110^\circ C$, während der Schmelzpunkt der vorliegenden Verbindung (welche laut massenspektrometrischer Untersuchungen die gleiche Molekülmasse besitzt) bei $46^\circ C$ liegt.

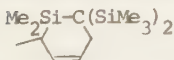
Massenspektrum 70 eV:

$\frac{m}{e}$	relative Intensität %	wahrscheinliches Fragment
284	3	$(M)^+$
269	4	$(M-15)^+$
216	93	$(Me_2SiC(SiMe_3)_2)^+$
210	3	$(H_2CSiMe_2C(SiMe_3)CHCHCMe)^+$
201	100	$(MeSiC(SiMe_3)_2)^+$
196	6	$(H_2CSiMeC(SiMe_3)CHCHCHMe)^+$
181	7	$(H_2CSiMeC(SiMe_2)CHCHCHMe)^+$
73	83	$(Me_3Si)^+$

metastabile Peaks:

$m^*_{ber.}$	$m^*_{gef.}$	mögl. Zerfallsschritt	elim. Neutralteilchen
155,28	155,3	$284^+ - 74 \rightarrow 210^+$	$HSiMe_3$
187,05	187,0	$216^+ - 15 \rightarrow 201^+$	Me

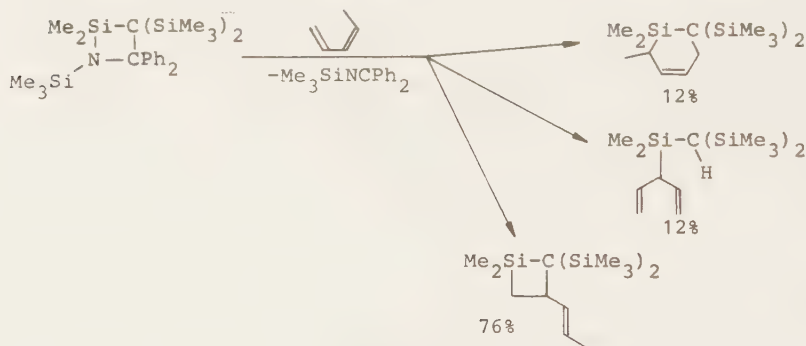
Charakterisierung von Fraktion 3: 1,1,2-Trimethyl-6,6-bis-(trimethylsilyl)-1-sila-3-cyclohexen (Cycloaddukt)



Diese Fraktion erweist sich in allen spektroskopischen Daten einschließlich der Reaktionszeit im HPLC-Diagramm mit der aus Versuch 52 isolierten identisch.

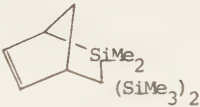
Prozentuale Anteile der Fraktionen: ^1H -NMR-spektroskopisch (in guter Übereinstimmung mit dem HPLC-Diagramm für den Brechungsindex) ergibt sich für die Fraktionen 1, 2 und 3 ein Mengenverhältnis 12 : 76 : 12.

Ergebnis: Das Silaethen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ - generiert aus Azasilacyclobutan bei 120°C in Et_2O - reagiert in einer langsamen (3 Tage), aber quantitativ verlaufenden Reaktion mit cis-1,3-Pentadien zu einem En-Reaktionsprodukt, einem - wohl nicht synchron gebildeten - $[2+2]$ -Cycloaddukt und einem $[2+4]$ -Cycloaddukt:



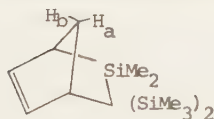
Versuche 54: Umsetzung von 2,2-Dimethyl-4,4-diphenyl-1,3,3-tris-(trimethylsilyl)-1-aza-2-silacyclobutan mit Cyclopentadien im Verhältnis 1 : 5 (54a) bzw. mit Spiro-[2,4]-hepta-2,4-dien (54b) in Et_2O bei 100°C

54a: In einem abgeschmolzenen Bombenrohr werden 0,8 g (1,7 mmol) Azasilacyclobutan - gelöst in 20 ml Et_2O - zusammen mit 0,7 ml (8,5 mmol, 5fache Menge) frisch geacktem Cyclopentadien fünf Stunden lang auf 100°C erhitzt. Ein nach dem Öffnen des Bombenrohres bei Raumtemperatur aufgenommenes ^1H -NMR-Spektrum (90 MHz, ppm, Et_2O , i-TMS, Silylbereich) der gelbgefärbten Reaktionslösung zeigt folgende Signale:

chem. Verschiebung	Zuordnung	%Anteil	Charakterisierung
0,130 (s, Me ₃ Si), 0,183 (s, Me ₃ Si), 0,158 (s, MeSi), 0,342 (s, MeSi);		100	s. unten
-0,030 (s, Me ₃ Si)	Me ₃ SiNCPh ₂	100	Lit. 47

Man überführt den Inhalt des Bombenrohres in einen Rundkolben, zieht am ÖV alles Flüchtige ab und sublimiert bei 40°C/HV 0,45 g (1,58 mmol, 93% d. Theorie) 2,2-Dimethyl-3,3-bis(trimethylsilyl)-bicyclo- 2,2,1 -2-sila-5-hepten als farblosen Festkörper in einen Fifi.

Charakterisierung von 2,2-Dimethyl-3,3-bis(trimethylsilyl)bicyclo- 2,2,1 -2-sila-5-hepten:



farbloser Festkörper

Sublp.: 40°C/HV

Fp.: 33 - 35°C

$\bar{M}_r$: 282,7 (MS: 282)

IR-Spektrum: $\nu_{C=C} = 1710 \text{ cm}^{-1}$

¹H-NMR-Spektren (90 MHz, ppm, i-TMS):

Lösungsmittel	chem. Verschiebung
Et ₂ O	0,130 (s, Me ₃ Si), 0,183 (s, Me ₃ Si), 0,158 (s, MeSi), 0,342 (s, MeSi), 1,700 (m, H _a), 1,767 (m, H _b), 2,027 (m, SiCH), verd., 6,133 (m, 2 =CH);
Bz	0,162 (s, Me ₃ Si), 0,170 (s, Me ₃ Si), 0,130 (s, MeSi), 0,263 (s, MeSi), 1,675 (m, H _a), 1,700 (m, H _b), 1,900 (m, SiCH), 2,840 (m, CCH), 6,033 (m, 2 =CH);
CCl ₄	0,080 (s, Me ₃ Si), 0,173 (s, Me ₃ Si), 0,177 (s, MeSi), 0,335 (s, MeSi), 1,690 (m, H _a), 1,730 (m, H _b), 1,976 (m, SiCH), 2,967 (m, CCH), 6,067 (m, 2 =CH).

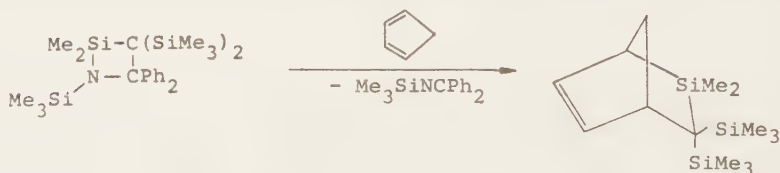
Massenspektrum 70 eV:

$\frac{m}{z}$	rel. Intensität %	wahrscheinl. Fragment
282	5	(M) ⁺
267	7	(M-15) ⁺
216	73	(Me ₂ SiC(SiMe ₃) ₂) ⁺
201	100	(Me ₂ SiC(SiMe ₃)(SiMe ₂)) ⁺
73	74	(Me ₃ Si) ⁺
66	36	(Cp) ⁺

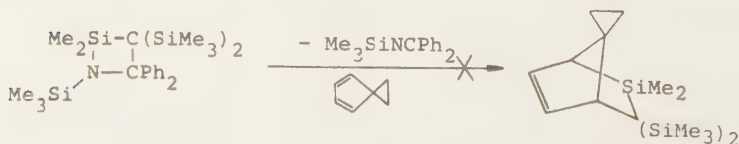
metastabile Peaks:

m*ber.	m*gef.	mögl. Zerfallsschritt	elim. Neutralteilchen
187,04	187,0	216 ⁺ - 15 → 201 ⁺	Me
165,45	165,5	282 ⁺ - 66 → 216 ⁺	Cp
151,31	151,3	267 ⁺ - 66 → 201 ⁺	Cp

Ergebnis: In einer ¹H-NMR-spektroskopisch quantitativ verlaufenden Reaktion setzt sich thermisch aus Azasilacyclobutan freigesetztes Silaethen Me₂Si=C(SiMe₃)₂ mit Cyclopentadien bei 100°C in Et₂O zu einem [2+4]-Cycloaddukt um:



54b: 0,1 g (0,21 mmol) Azasilacyclobutan - gelöst in 0,35 ml Et₂O - werden zusammen mit 0,1 ml (1,2 mmol, ca. 6fache Menge) des Spiroheptadiens in einem abgeschmolzenen NMR-Rohr zwei Tage lang auf 100°C gehalten. Danach zeigt sich ¹H-NMR-spektroskopisch, daß das Azasilacyclobutan praktisch noch unverändert vorliegt. Weiteres Erhitzen auf 115°C führt lediglich zur langsamen Zersetzung der Spiroverbindung, neben der thermischen Zersetzung des Azasilacyclobutans (vgl. Vers. 44):

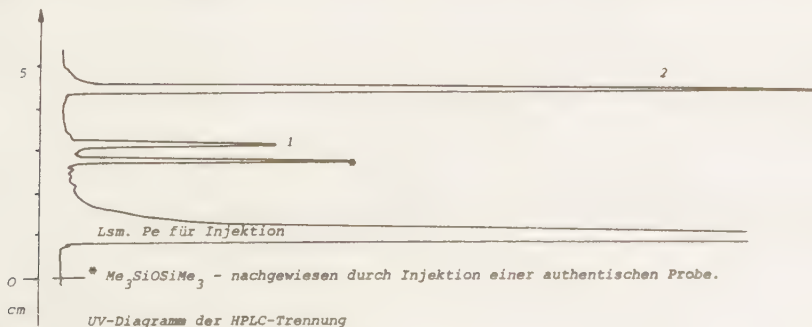


Versuch 55: Umsetzung von 2,2-Dimethyl-4,4-diphenyl-1,3,3-tris-(trimethylsilyl)-1-aza-2-silacyclobutan mit 2-trans-4-trans-2,4-Hexadien im Verhältnis 1 : 15 in Et₂O bei 100°C

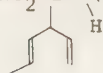
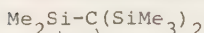
In einem abgeschmolzenen Bombenrohr werden 0,30 g (0,65 mmol) Azasilacyclobutan und 0,9 ml (9,96 mmol, 15fache Menge) 2-trans-4-trans-2,4-Hexadien, zusammen mit 10 ml Et₂O als Lösungsmittel drei Tage lang auf 100°C erhitzt. Bei Raumtemperatur wird danach das Bombenrohr geöffnet und der gelben Reaktionslösung eine ¹H-NMR-Probe entnommen, deren Spektrum folgende Signale zeigt (90 MHz, Et₂O, ppm, ¹i-TMS, Silylbereich):

chem. Verschiebung	Zuordnung	%Anteil	Charakterisierung
0,170 (s, Me ₃ Si), 0,217 (s, Me ₃ Si), 0,128 (s, MeSi), 0,238 (s, MeSi);	$\text{Me}_2\text{Si}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ 	82	s. unten
-0,717 (s, CH), 0,123 (s, Me ₂ Si), 0,140 (s, 2Me ₃ Si);	$\text{Me}_2\text{Si}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ 	18	s. unten
-0,028 (s, Me ₃ Si)	Me ₃ SiNCPh ₂	100	Lit. 47

Es wird in der in den Versuchen 50 und 52 beschriebenen Weise aufgearbeitet (Methanolyse und anschließende Fifiedestillation der Rohprodukte bei 80°C/HV). Eine HPLC-Trennung (Flußmittel MeOH:H₂O = 100:2, Flußrate 20 ml/min ± 44 bar Säulenvordruck, Säulenmaterial ODS) liefert zwei Fraktionen mit den Retentionszeiten 3,1 und 4,3 cm (1 cm ± 4 min), welche am Rotationsverdampfer einrotiert und nach Trocknung im HV bei Raumtemperatur charakterisiert werden.



Charakterisierung von Fraktion 1: 4-Vinyl-5,5-dimethyl-6-tri-



methylsilyl-7,7-dimethyl-6,7-disila-trans-2-okten (En-Reaktionsprodukt)

farblose Flüssigkeit

Kp.: 80°C/HV

$\underline{M}_r$: 298,7 (MS: 298)

^1H -NMR-Spektren (90 MHz, ppm, i-TMS):

Lösungsmittel chem. Verschiebung

Et_2O -0,717 (s, CH), 0,122 (s, Me_2Si), 0,140 (s, $2\text{Me}_3\text{Si}$), verd., verd., 4,900 (m, 5 =CH);

CCl_4 -0,633 (s, CH), 0,113 (s, $2\text{Me}_3\text{Si}$), 0,118 (s, Me_2Si), 1,617 (m, SiCH), 1,900 (m, CMe), 4,867 (m, 5 =CH);

C_6D_6 -0,737 (s, CH), 0,130 (s, $2\text{Me}_3\text{Si}$), 0,148 (s, Me_2Si), 1,583 (m, SiCH), 1,867 (m, CMr), 4,905 (m, 5 =CH).

Das Auftreten eines gegenüber i-TMS hochfeldverschobenen Protonenresonanzsignales, sowie das Integrationsverhältnis von vinylischen und allylischen Protonen sprechen für die oben vorgeschlagene Verbindung.

Massenspektrum 70 eV:

$\frac{m}{z}$	rel. Intensität %	wahrscheinl. Fragment
298	1	(M) ⁺
283	5	(M-15) ⁺
217	100	($\text{Me}_2\text{SiCH}(\text{SiMe}_3)_2$) ⁺
201	6	($\text{Me}_2\text{SiC}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}_2)$) ⁺
187	8	($\text{Me}_2\text{SiCH}(\text{SiMe}_2)_2$) ⁺
129	29	($\text{Me}_2\text{SiCH}(\text{SiMe}_3)$) ⁺
73	43	(Me_3Si) ⁺

Charakterisierung von Fraktion 2: 1,1,2,5-Tetramethyl-6,6-bis-



(trimethylsilyl)-1-sila-3-cyclohexen (Cycloaddukt)

farbloser Festkörper

Sublp.: 80°C/HV

Fp.: 114 - 115°C

$\underline{M}_r$: 298,7 (MS: 298)

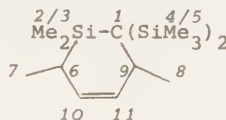
^1H -NMR-Spektren (90 MHz, ppm, i-TMS):

Lösungsmittel	chem. Verschiebung
Et_2O	0,170 (s, Me_3Si), 0,217 (s, Me_3Si), 0,128 (s, MeSi), 0,238 (s, MeSi), verd., verd., 1,383 (d, CCMe , $J=7\text{Hz}$), verd., 5,483 (m, 2 =CH);
CCl_4	0,138 (s, Me_3Si), 0,190 (s, Me_3Si), 0,090 (s, MeSi), 0,200 (s, MeSi), 1,083 (m, SiCH), 1,183 (d, SiCMe , $J=7\text{Hz}$), 1,350 (d, CCMe , $J=7\text{Hz}$), 1,733 (m, CCH), 5,383 (m, 2 =CH);
C_6D_6	0,191 (s, Me_3Si), 0,202 (s, Me_3Si), 0,136 (s, MeSi), 0,200 (s, MeSi), 1,027 (m, SiCH), 1,066 (d, SiCMe , $J=7\text{Hz}$), 1,254 (d, CCMe , $J=7\text{Hz}$), 1,733 (m, CCH), 5,417 (m, 2 =CH).

^{13}C -NMR-Spektrum $\{^1\text{H}\}$ (Lsm.: C_6D_6 , e-TMS) δ :

Zuordnung:

1: 3,70;	2/3: 1,10/5,44;
4/5: 3,43/5,76;	6: 14,59;
7: 20,55;	8: 22,98;
9: 34,04;	10: 135,26;
11: 136,91;	



Neben zwei sp^2 -hybridisierten C-Atomen (C10 und C11) zeigt das ^{13}C -NMR-Spektrum noch eine durch Asymmetrie an C6 und C9 bedingte Aufspaltung der C-Atome 2-5, was für das Vorliegen des oben angegebenen Silacyclohexenes spricht.

Massenspektrum 70 eV:

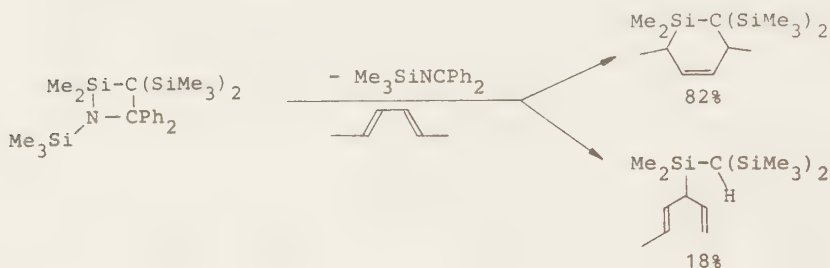
$\frac{m}{z}$	rel. Intensität %	wahrscheinl. Fragment
298	5	(M) ⁺
283	7	(M-15) ⁺
216	59	($\text{Me}_2\text{SiC}(\text{SiMe}_3)_2$) ⁺
210	8	($\text{MeHCSiMeC}(\text{SiMe}_3)\text{CHMeCHCH}$) ⁺
201	65	($\text{Me}_2\text{SiC}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}_2)$) ⁺
73	100	(Me_3Si) ⁺

metastabiler Peak:

m*ber.	m*gef.	mögl. Zerfallsschritt	elim. Neutralteilchen
187,04	187,0	$216^+ - 15 \rightarrow 201^+$	Me

Prozentuale Anteile der Fraktionen: Das Verhältnis von En-Reaktionsprodukt (Fraktion 1) und [2+4]-Cycloaddukt (Fraktion 2) ergibt sich $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch (in guter Übereinstimmung mit dem HPLC-Diagramm für den Brechungsindex) zu 18:82.

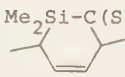
Ergebnis: Das bei 100°C in Et_2O aus dem Azasilacyclobutan in Freiheit gesetzte Silaethen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ reagiert in einer quantitativ verlaufenden Reaktion mit 2-trans-4-trans-2,3-Hexadien zu einem En- und einem [2+4]-Cycloadditionsprodukt:



Versuch 56: Umsetzung von 2,2-Dimethyl-4,4-diphenyl-1,3,3-tris-(trimethylsilyl)-1-aza-2-silacyclobutan mit 2-cis-4-trans-2,4-Hexadien im Verhältnis 1 : 15 in Et_2O bei 120°C

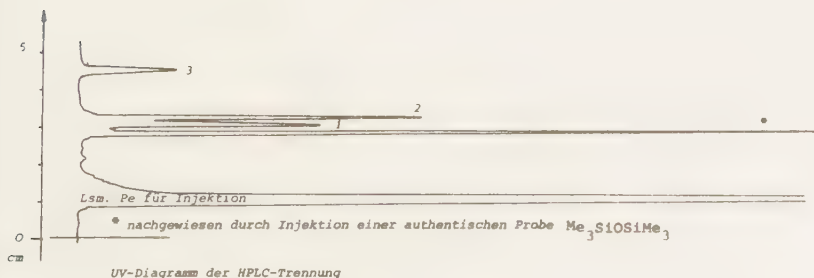
0,35 g (0,75 mmol) Azasilacyclobutan - gelöst in 15 ml Et_2O - und 1,3 ml (11,3 mmol, 15fache Menge) 2-cis-4-trans-2,4-Hexadien werden in einem abgeschmolzenen Bombenrohr drei Tage lang auf 120°C erhitzt. Bei Raumtemperatur wird das Bombenrohr geöffnet und man entnimmt der gelben Reaktionslösung eine $^1\text{H-NMR}$ -Probe, welche folgende Signale zeigt (90 MHz, ppm, Et_2O , TMS, Silylbereich):

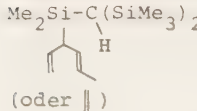
chem. Verschiebung	Zuordnung	%Anteil	Charakterisierung
0,008 (s, Me_2Si),	$\text{Me}_2\text{Si}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$	5	Lit. 1
0,315 (s, $3\text{Me}_3\text{Si}$);	NCPH_2		
0,260 (s, 4 Me_3Si),	$\text{Me}_2\text{Si}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$	5	Lit. 1
0,552 (s, $2\text{Me}_2\text{Si}$);	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}-\text{SiMe}_2$		

chem. Verschiebung	Zuordnung	%Anteil	Charakterisierung
-0,717 (s, CH), 0,122 (s, Me ₂ Si), 0,140 (s, 2Me ₃ Si);	$\text{Me}_2\text{Si}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$  (oder )	55*	Vers. 55
0,152 (s, Me ₃ Si), 0,167 (s, Me ₃ Si);	unbekannt	14*	
0,175 (s, Me ₃ Si), 0,217 (s, Me ₃ Si), 0,125 (s, MeSi), 0,270 (s, MeSi);	$\text{Me}_2\text{Si}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ 	21*	s. unten
-0,029 (s, Me ₃ Si)	Me ₃ SiNCPh ₂	100	Lit. 47

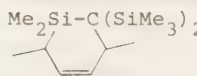
Da sich die Protonenresonanzsignale der mit * gekennzeichneten Verbindungen teilweise überlagern, sind die %-Angaben nur ungefähr; eine genauere Auswertung ist über das HPLC-Diagramm möglich (s. unten).

Die Aufarbeitung erfolgt in der bei Vers. 50 bzw. 52 beschriebenen Weise durch Methanolyse und Fifiedestillation (80°C/HV), wobei ein farbloses, zähflüssiges Gemisch mehrerer Substanzen (0,16 g, 0,53 mmol, 70% d. Theorie, bezogen auf die Summenformel $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{C}_6\text{H}_6$) isoliert wird. Bei der anschließenden HPLC-Trennung (Flußmittel MeOH:H₂O = 100:2, Flußrate 20 ml/min $\pm$ 44 bar Säulenvordruck, Säulenmaterial ODS) werden drei Fraktionen mit den Retentionszeiten 3,0, 3,2 und 4,5 cm (1 cm $\pm$ 4 min) isoliert. Diese Fraktionen werden am Rotationsverdampfer von allen flüchtigen Bestandteilen befreit, am HV bei Raumtemperatur getrocknet und charakterisiert.



Charakterisierung der Fraktionen 1 und 2: 4-Vinyl-5,5-dimethyl-6-trimethylsilyl-7,7-dimethyl-6,7-disila-trans(bzw. cis)-2-okten (En-Reaktionsprodukt)

 (oder )
 vgl. Vers. 55.

Die beiden isomeren trans- bzw. cis-2-Oktene, welche laut HPLC-Diagramm im Verhältnis 4 : 3 gebildet werden, unterscheiden sich lediglich an geringfügigen Unterschieden in den Retentionszeiten (3,0 bzw. 3,2 cm, $1\text{cm} \approx 4'$).

Charakterisierung von Fraktion 3: 1,1,2,5-Tetramethyl-6,6-bis-(trimethylsilyl)-1-sila-3-cyclohexen (Cycloaddukt)

 farbloser Festkörper
 Sublp.: $80^{\circ}\text{C}/\text{HV}$
 Fp.: $104 - 113^{\circ}\text{C}$
 $\underline{M}_r$: 298,7 (MS: 298)

^1H -NMR-Spektrum (90 MHz, ppm, i-TMS, C_6D_6):

Lösungsmittel	chem. Verschiebung
C_6D_6	0,193 (s, Me_3Si), 0,207 (s, Me_3Si), 0,193 (s, MeSi), 0,253 (s, MeSi), 1,069 (m, SiCMe), 1,085 (m, SiCH), 1,255 (d, CCMe , $J=7\text{Hz}$), 1,735 (m, CCH), 5,455 (m, $2=\text{CH}$).

Bemerkung: Obwohl es sich laut HPLC-Diagramm bei oboger Verbindung um eine Reinsubstanz handelt, wies das ^1H -NMR-Spektrum eine Verunreinigung von ca. 10% auf (vgl. Kap. 2.5.1. S. 39). Die Ähnlichkeit des ^1H -NMR-Spektrums mit dem des [2+4]-Cycloadduktes aus Vers. 55 spricht jedoch für das hauptsächliche Vorliegen eines Silacyclobutanes.

Massenspektrum 70 eV:

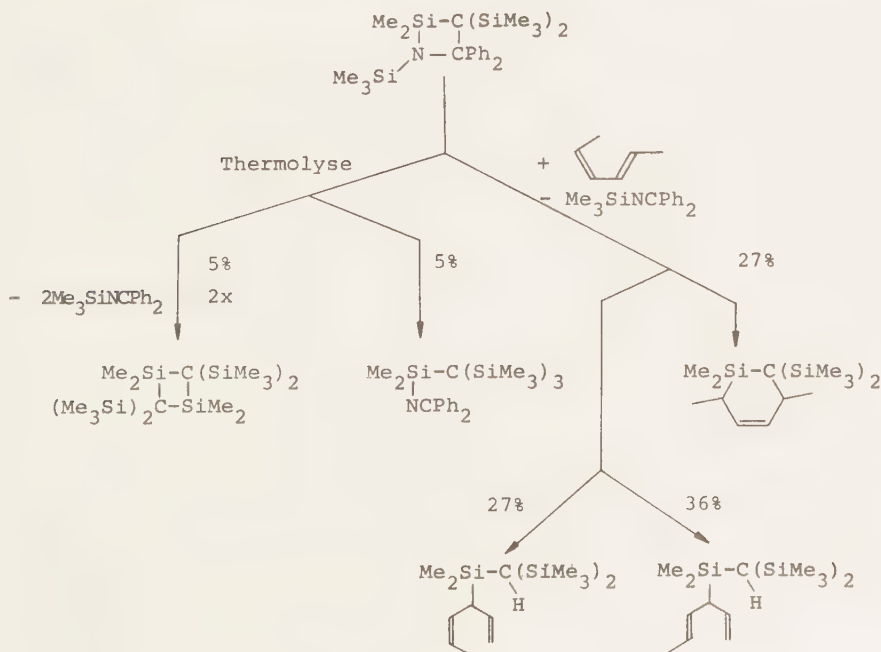
$\frac{m}{z}$	rel. Intensität %	wahrscheinl. Fragment
298	7	$(M)^+$
283	9	$(M-15)^+$
216	63	$(\text{Me}_2\text{SiC}(\text{SiMe}_3)_2)^+$
201	72	$(\text{Me}_2\text{SiC}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}_2))^+$
73	100	$(\text{Me}_3\text{Si})^+$

metastabiler Peak:

m*ber.	m*gef.	mögl. Zerfallsschritt	elim. Neutralteilchen
187,04	187,0	$216^+ - 15 + 201^+$	Me

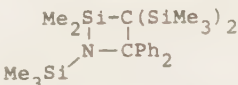
Prozentuale Anteile der Fraktionen: Die Bestimmung der prozentualen Produktausbeuten erfolgt durch Ausmessen der Signalflächen im HPLC-Diagramm (Brechungsindexdetektor) und ergibt ein Verhältnis von En-Reaktion zu [2+4]-Cycloaddition von 70 zu 30, wobei sich die beiden cis-trans-isomeren En-Reaktionsprodukte wie 30 zu 40 zueinander verhalten.

Ergebnis: Selbst bei mehrtägigem Erhitzen auf 120°C vermag sich thermisch aus Azasilacyclobutan erzeugtes Silaethen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ nicht mehr quantitativ mit cis-2-trans-4-Hexadien umzusetzen. Neben En- und [2+4]-Cycloadditionsreaktion tritt bereits Dimerisierung und Insertion in die N-Si-Bindung von $\text{Me}_3\text{SiNCPH}_2$ - welches bei der thermischen Spaltung von Azasilacyclobutan entsteht - ein (vgl. Vers. 44):



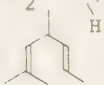
Versuch 57: Umsetzung von 2,2-Dimethyl-4,4diphenyl-1,3,3-tris-(trimethylsilyl)-1-aza-2-silacyclobutan mit 2,5-Dimethyl-2,4-hexadien im Verhältnis 1 : 5 in Et₂O bei 120°C

In einem abgeschmolzenen Bombenrohr wird eine Lösung von 1 g (2,1 mmol) Azasilacyclobutan und 1,4 ml (10,5 mmol, 5fache Menge) 2,5-Dimethyl-2,4-hexadien in 20 ml Et₂O 42 Stunden lang auf 120°C erhitzt. Ein bei Raumtemperatur nach Öffnen des Bombenrohres aufgenommenes ¹H-NMR-Spektrum der gelben Lösung zeigt folgende Signallagen (90 MHz, ppm, Et₂O, TMS, Silylbereich):

chem. Verschiebung	Zuordnung	%Anteil	Charakterisierung
-O,120 (s, 2Me ₃ Si),		12	Vers. 2.4.3.
-O,012 (s, Me ₃ Si),			
O,625 (s, Me ₂ Si);			
-O,600 (s, CH),		82	s. unten
O,148 (s, 2Me ₃ Si),			
O,138 (s, Me ₂ Si);			
-O,030 (s, Me ₃ Si)	Me ₃ SiNCPh ₂	82	Lit. 47

Man überführt den Inhalt des Bombenrohres in einen Kolben, setzt 5 ml MeOH zu (um bei der Reaktion entstandenes Me₃SiNCPh₂ zu leicht flüchtigem Me₃SiOMe und besonders schwer flüchtigem HNCPh₂ umzusetzen) und destilliert - nach Abkondensieren aller flüchtigen Bestandteile im ÖV - 0,53 g (1,62 mmol, 77% d. Theorie) 2-Methyl-4-(1-propenyl)-5,5-dimethyl-6-trimethylsilyl-7,7-dimethyl-5,7-disila-2-okten als farblose, hochviskose Flüssigkeit in einen Fifi.

Charakterisierung von 2-Methyl-4-(1-propenyl)-5,5-dimethyl-6-trimethylsilyl-7,7-dimethyl-5,7-disila-2-okten (En-Reaktionsprodukt)



farblose, viskose Flüssigkeit

Kp.: 85°C/HV

M_r: 326,7 (MS (20 eV): 326)

^1H -NMR-Spektren (90 MHz, ppm, i-TMS):

Lösungsmittel	chem. Verschiebung
Et_2O	-0,600 (s, CH), 0,148 (s, $2\text{Me}_3\text{Si}$), 0,138 (s, Me_2Si), verd., 1,717 (m, 3CMe), 4,650 (m, $2=\text{CH}$);
Bz	-0,550 (s, CH), 0,192 (s, $2\text{Me}_3\text{Si}$), 0,222 (s, Me_2Si), 1,683 (m, SiCH), 1,733 (m, 3CMe), 4,800 (m, $2=\text{CH}$).

Das Auftreten eines Protonenresonanzsignales Hochfeld bezüglich TMS, sowie die angegebenen Integrationsverhältnisse sprechen für die oben angegebene Verbindung.

Massenspektrum 70 eV:

$\frac{m}{z}$	rel. Intensität %	wahrscheinl. Fragment
253	100	$(\text{M}-\text{Me}_3\text{Si})^+$
238	53	$(\text{Me}_2\text{CCHCHC}(\text{CMe}_2)\text{SiMeCH}(\text{SiMe}_3))^+$
217	27	$(\text{Me}_2\text{SiCH}(\text{SiMe}_3)_2)^+$
73	67	$(\text{Me}_3\text{Si})^+$

Ergebnis: Das thermisch aus Azasilacyclobutan erzeugte Silaethen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ reagiert mit 2,5-Dimethyl-2,4-hexadien ausschließlich zu einem En-Reaktionsprodukt.



Versuche 58-65: Thermolyse von 2,2-Dimethyl-4,4-diphenyl-1,3,3-tris(trimethylsilyl)-1-aza-2-silacyclobutan in Gegenwart von Paaren verschieden methylsubstituierter Butadiene in Et_2O bei 100 bzw 120°C

In abgeschmolzenen NMR-Rohren werden jeweils ca. 0,1 g (0,21 mmol) Azasilacyclobutan - gelöst in ca. 0,5 ml Et_2O - und Paare von methylsubstituierten Butadienen mehrere Stunden lang erhitzt. Die Thermolysebedingungen und Stöchiometrien der einzelnen Versuche gehen aus nachfolgender Tabelle hervor:

eingesetzte Diene	C_A^* in Et_2O mol/l	Thermolse- temperatur $^{\circ}C$	Stöchiometrie bezogen auf $C_A = 1$	Vers. Nr.
 	0,7	100	5 5	58
 	0,9	100	5 5	59
 	1,3	100	10 5	60
 	1,0	100	5 5	61
 	1,2	120	2 15	62
 	0,7	120	5 5	63
 	0,6	120	3 5	64
 	1,2	120	5 5	65

* C_A = Konzentration von Azasilacyclobutan.

Auswertung: Die Paare sind so ausgewählt, daß die Ausbeuteverhältnisse an [2+4]-Cycloadditionsprodukten 1H -NMR-spektroskopisch bestimmbar sind, d.h. daß sich die Protonenresonanzsignale im Silylbereich nicht überlagern. Sind bei einzelnen Paaren die jeweiligen methylsubstituierten Butadiene in unterschiedlichen stöchiometrischen Verhältnissen eingesetzt (z.B. Vers. 60), so wird dem beim Erstellen der Reaktivitätsreihe Rechnung getragen (die Produktausbeute an Cyclopentadien-Addukt wird im Bp. von Vers. 60 also halbiert).

Vers. Nr.	Paar	Charakterisierung d. Produkte	Ausbeute $\Sigma = 100\%$	
			En-Reaktion	Cycloadd.-Reaktion
58		Lit. 4	0	17,6
		Lit. 4	17,0	65,4
59		Lit. 4	12,3	47,2
		Vers. 50	9,4	31,1
60		Vers. 54	0	47,2
		Vers. 50	12,3	40,5
61		Vers. 50	15,6	51,6
		Vers. 52	0	32,8
62		Vers. 52	0	98,0
		Vers. 53	1,0	1,0
63		Vers. 53	9,7	9,7
		Vers. 55	16,1	64,5
64		Vers. 53	23,1	23,1
		Vers. 56	38,4	15,4
65		Vers. 56	26,3	10,5
		Vers. 57	63,2	0

Ergebnis: Das thermisch aus dem Azasilacyclobutan freigesetzte Silaethen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ weist bei der Reaktion mit sterisch unterschiedlich anspruchsvollen substituierten Butadienen sowohl für die En-Reaktion, besonders aber für die $[2+4]$ -Cycloaddition eine hohe Selektivität auf. Für die Bestimmung der relativen Reaktionsgeschwindigkeiten werden die aus obiger Tabelle bestimmten Reaktivitäten für symmetrisch substituierte Butadiene (z.B. , ) halbiert, da es statistisch zwei gleichwertige Übergangszustände gibt, die zum selben $[2+4]$ -Cycloaddukt führen.

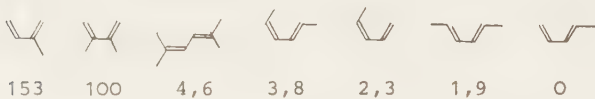
Treten En-Reaktionen auf, so werden für die Erstellung der Reaktivitätsreihe der En-Reaktionen die Ausbeuteverhältnisse En-Reaktion: [2+4]-Cycloaddition aus den Einzelversuchen (Vers. 50-57) herangezogen, wobei der Zahl der möglichen En-Reaktionen (z.B.

$\text{Y} = 1, \text{Z} = 2$) durch Division der Reaktivitäten Rechnung getragen wird. Auf diese Weise ergeben sich folgende relative Reaktivitätsreihen:

Für die [2+4]-Cycloaddition:



Für die En-Reaktion



3.3.7. Vergleichende Untersuchungen zur Reaktivität von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$

Versuche 66-69: Umsetzung von 2,2-Dimethyl-4,4-diphenyl-1,3,3-tris-(trimethylsilyl)-1-aza-2-silacyclobutan mit Paaren unterschiedlicher Reaktionspartner in Et_2O bei 100°C

In 4 abgeschmolzenen NMR-Rohren werden je ca. 0,04 g (85 μmol) Azasilacyclobutan - gelöst in je ca. 0,4 ml Et_2O - zusammen mit Paaren von unterschiedlichen Reaktionspartnern (vgl. Tabelle unten) 24 Stnden lang auf 100°C erhitzt.

eingesetzte Substanzpaare	C_A^* in Et_2O mol/l	Thermolyse- temperatur $^{\circ}C$	Stöchiome- tri bez. auf $C_A = 1$	Vers. Nr.
$tBuN_3$ 	0,3	100	2 20	66
	0,25	100	5 5	67
$O=C$ PhOH	0,25	100	3,8 3,8	68
PhOH PhNH ₂	0,3	100	4,6 4,6	69

* C_A = Konzentration von Azasilacyclobutan.

Auswertung: Die Auswertung erfolgt 1H -NMR-spektroskopisch in der Weise, daß die normierten Flächen für die Me_3Si -Gruppen der entstehenden Produkte jedes Einzelversuchs zu 100% aufgerechnet werden. Können mehrere Produkte entstehen (z.B. bei DMB: En- und [2+4]-Cycloadditionsprodukt), so werden diese als Summe für die Erstellung eines Zahlenwertes für die relative Reaktivität genommen. Unterschiedlichen Stöchiometrien wird Rechnung getragen (Bp. Vers. 66). Auf diese Weise ergeben sich folgende Produktausbeuten:

Vers. Nr.	Paar	Charakterisierung	Ausbeute $\Sigma = 100\%$
66	$tBuN_3$ 	Lit. 24 Lit. 1	96 4
67		Lit. 4 Lit. 1	30 70
68	$O=C$ PhOH	Lit. 1 Vers. 7	80 20
69	PhOH PhNH ₂	Vers. 7 Vers. 24	31 69

Anm.: Auch bei mehrtägigem Erhitzen auf $120^{\circ}C$ ändert sich das Ausbeuteverhältnis nicht.

Ergebnis: Das thermisch bei 100°C in Et₂O erzeugte Silaethen Me₂Si=C(SiMe₃)₂ reagiert mit Hetero-Enen, Aziden und protonen-aktiven Verbindungen (ROH, RNH₂) wesentlich rascher als mit Enen und Butadienen. Unter Verwendung der Ergebnisse aus den Versuchen 43 und 58 ergibt sich (unter Berücksichtigung der in Versuch 58-65 durchgeführten Normierungen) folgende Reihe der relativen Reaktivitäten:

Reaktionspartner		PhNH ₂	^t BuN ₃	PhOH			
rel. Reaktivität	427	> 235	> 224	> 214	>> 3,7	> 2,3	> 1,0

Versuch 70: Thermolyse von 2,2-Dimethyl-4,4-diphenyl-1,3,3-tris-(trimethylsilyl)-1-aza-2-silacyclobutan in Gegenwart von 1,3-Butadien und 2-Methylpropen (Isobuten) im Verhältnis 1 : 10 : 10 in Trimethylamin (NMe₃) bei 100°C

In ein angesetztes NMR-Rohr werden zu 0,06 g (0,13 mmol) Aza-silacyclobutan 69,2 mg (1,28 mmol, ca. 10fache Menge) Butadien, 71,8 mg (1,28 mmol, ca. 10fache Menge) Isobuten und 0,5 g (8,5 mmol, Lösungsmittel) NMe₃ kondensiert. Man schmilzt das NMR-Rohr ab und erhitzt es 10 Stunden lang auf 100°C. Anschließend wird das NMR-Rohr bei -78°C geöffnet, am ÖV bei Raumtemperatur alles Flüchtige abgezogen und der gelbe, zähflüssige Rückstand in Et₂O aufgenommen. Ein ¹H-NMR-Spektrum (90 MHz, Et₂O, ppm, i-TMS, Silylbereich) zeigt folgende Signale:

chem. Verschiebung	Zuordnung	%Anteil	Charakterisierung
0,125 (s, 2Me ₃ Si), 0,195 (s, Me ₂ Si);		27	Lit. 4
-0,750 (s, CH), 0,155 (s, 2Me ₃ Si), 0,173 (s, Me ₂ Si);		62	Lit. 4
-0,400 (s, 2CH), 0,150 (s, 4Me ₃ Si), 0,242 (s, 2Me ₂ Si);		11*	Lit. 1
-0,030 (s, Me ₃ Si)	Me ₃ SiNCPPh ₂	100	Lit. 47

* entsteht vermutlich durch Reaktion von H₂O im NMe₃ und Me₂Si=C(SiMe₃)₂

Ergebnis: Die Reaktivitäten von Butadien und Isobuten gegenüber thermisch erzeugtem $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ verhalten sich wie 30 zu 70. Vergleicht man diese Werte mit denen aus Vers. 67 (Lsm. Et_2O , Reaktivität = 30 : 70), so ist bei diesem Experiment kein Lösungsmittелеinfluß erkennbar. (Vgl. dagegen Vers. 23),

3.3.8. Grenzgeschwindigkeit bei der Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ mit 2-trans-4-trans-2,4-Hexadien

Versuch 71: Thermolyse von 2,2-Dimethyl-4,4-diphenyl-1,3,3-tris-(trimethylsilyl)-1-aza-2-silacyclobutan in Gegenwart von unterschiedlichen Mengen 2-trans-4-trans-2,4-Hexadien in Et_2O bei 100°C

In zwei abgeschmolzenen NMR-Rohren werden verschiedene Et_2O -Lösungen von unterschiedlichen stöchiometrischen Verhältnissen Azasilacyclobutan : 2-trans-4-trans-2,4-Hexadien hergestellt. Die Proben werden bei 100°C im Ölbad thermolysiert, wobei nach verschiedenen Thermolysezeiten ^1H -NMR-Spektren der jeweiligen Probe angefertigt werden (zum Gesamtverlauf der Reaktion vgl. Vers. 55). Im Einzelnen werden folgende Proben bereitet:

Vers. Nr.	C_A^* mol/l	Stöchiometrie von  bezogen auf $\text{C}_\text{A} = 1$	Thermolyse- temperatur $^\circ\text{C}$
71a	0,32	27	100
71b	0,043	200	100

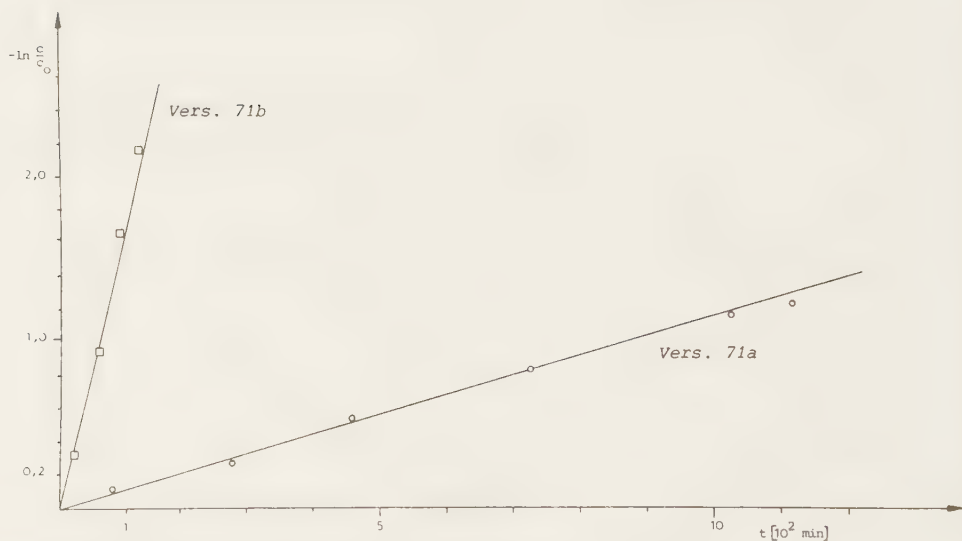
* C_A = Konzentration von Azasilacyclobutan

Auswertung: Zur Auswertung der ^1H -NMR-Spektren wird $-\ln \frac{c}{c_0}$ graphisch gegen die Thermolysezeit t [min] aufgetragen, wobei $c = 0,5 \cdot \text{Peakfläche } -0,120 \text{ ppm (s, } 2\text{Me}_3\text{Si)}$ von Azasilacyclobutan $c_0 = c + \text{Peakfläche } -0,030 \text{ ppm (s, } \text{Me}_3\text{Si)}$ von $\text{Me}_3\text{SiNCPh}_2$ (das Anwachsen des Protonenresonanzsignales von $\text{Me}_3\text{SiNCPh}_2$, welches bei der thermischen Erzeugung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ aus Azasilacyclobutan entsteht, ist ein Maß für den Fortgang der Reaktion).

Die Geschwindigkeit der Fängerreaktion, welche identisch mit der Zersetzungsrate von Azasilacyclobutan ist wird durch die Gleichung

$$\ln \frac{c_0}{c} = k \cdot t$$

wiedergegeben (k = Geschwindigkeitskonstante).



Kinetik der Umsetzung von 1 mit 2-trans-4-trans-2,4-Hexadien

Ergebnis: Durch Vergleich mit früheren Versuchen (Lit. 3), in denen 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (DMB) im 20fachen Überschuß eingesetzt wurde, ist ersichtlich, daß selbst bei 'schlechten' Fängern Für $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ die Grenzggeschwindigkeit der Abfangreaktion erreicht werden kann.

Vers. Nr.	Stöchiometrie	k
71a	, 27fach	$1,98 \cdot 10^{-5}$
71b	, 200fach	$1,70 \cdot 10^{-4}$
Lit. 3	, 20fach	$3,04 \cdot 10^{-4}$

3.4. Reaktivität von $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$

3.4.1. Insertionen in Element-Wasserstoff-Bindungen

Versuch 72: Umsetzung von 1,1-Dimethyl-2,2-bis(trimethylsilyl)-1-silaethen-trimethylaminat mit H_2O im Unterschluß bei Rt.

Läßt man eine NMR-Probe von $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ in Et_2O kurze Zeit (ca. eine Stunde) offen stehen, so ergibt sich folgendes ^1H -NMR-Spektrum (90 MHz, ppm, i-TMS, Et_2O , Silylbereich):

chem. Verschiebung	Zuordnung	%Anteil	Charakterisierung
-0,400 (s, 2CH),	$\text{Me}_2\text{Si}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$	100	Lit. 1
0,150 (s, 4 Me_3Si),	O		
0,242 (s, 2 Me_2Si)	$\text{Me}_2\text{Si}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$		

Ergebnis: $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ hydrolysiert rasch, wobei primär gebildetes $\text{Me}_2(\text{HO})\text{Si}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ mit noch vorhandenem Ausgangsstoff zum Siloxanderivat weiterreagiert:

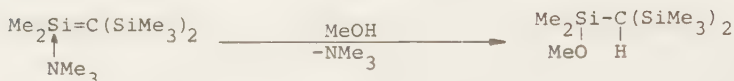


Versuch 73: Umsetzung von 1,1-Dimethyl-2,2-bis(trimethylsilyl)-1-silaethen-trimethylaminat mit Methanol in Et_2O bei Raumtemp.

Zu 3 ml einer etherischen Lösung von 0,014 g (0,05 mmol) $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ gibt man bei Raumtemperatur unter Rühren 6 μl (0,15 mmol, 3fache Menge) MeOH, zieht alles Flüchtige am ÖV ab, nimmt in ca. 0,5 ml Et_2O auf und fertigt ein ^1H -NMR-Spektrum an, welches folgende Signale (90 MHz, ppm, i-TMS, Et_2O , Silylbereich) zeigt:

chem. Verschiebung	Zuordnung	%Anteil	Charakterisierung
-0,532 (s, CH),	$\text{Me}_2\text{Si}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$		
0,122 (s, 2Me ₃ Si),	$\text{MeO} \quad \text{H}$	100	Lit. 1
0,172 (s, Me ₂ Si)			

Ergebnis: In einer Insertionsreaktion setzt sich $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ quantitativ mit MeOH um:



Versuch 74: Umsetzung von 1,1-Dimethyl-2,2-bis(trimethylsilyl)-1-silaethen-trimethylaminat mit PhOH und MeOH bzw. MeOH und ^tBuOH in Et₂O bei Raumtemperatur

74a: Zu 2 ml einer Et₂O-Lösung, welche 0,083 g (0,30 mmol) $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ gibt man unter Rühren bei Raumtemperatur 2 ml einer Et₂O-Lösung, die 1,69 g (18 mmol, 60fache Menge) PhOH und 37 µl (0,90 mmol, 3fache Menge) MeOH enthält. Ein nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile im ÖV und Aufnahme des Rückstandes in ca. 1 ml Et₂O angefertigtes ¹H-NMR-Spektrum (90 MHz, Et₂O, ppm, i-TMS, Silylbereich) zeigt folgende Signale:

chem. Verschiebung	Zuordnung	%Anteil	Charakterisierung
-0,532 (s, CH),	$\text{Me}_2\text{Si}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$		
0,122 (s, 2Me ₃ Si),	$\text{MeO} \quad \text{H}$	31	Lit. 1
0,172 (s, Me ₂ Si);			
-0,338 (s, CH),	$\text{Me}_2\text{Si}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$		
0,187 (s, 2Me ₃ Si),	$\text{PhO} \quad \text{H}$	69	Vers. 7
0,303 (s, Me ₂ Si)			

Auswertung: Da die Stöchiometrie PhOH:MeOH = 20:1 beträgt, wird die %-Ausbeute an $\text{Me}_2(\text{PhO})\text{Si}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ für die Vergleichsbetrachtung der Reaktivitäten als 3,45 angenommen, was einem Reaktivitätsverhältnis von 31:3,45 entspricht.

Ergebnis: Bei der konkurrierenden Umsetzung von $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ mit PhOH und MeOH ergibt sich ein Produktausbeuteverhältnis von 10% zu 90% (vgl. Vers. 10-17).



74b: Ein analog zu Vers. 74a durchgeführter Konkurrenzversuch von MeOH und $^t\text{BuOH}$ mit $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ im Stöchiometrie-verhältnis 3 : 30 : 1 führt zu folgendem Ergebnis (Auswertung analog Vers. 74a):



3.4.2. Insertion in Element-Element-Bindungen

Versuch 75: Umsetzung von 1,1-Dimethyl-2,2-bis(trimethylsilyl)-1-silaethen-trimethylaminat mit Chlortrimethylsilan im Überschuß in Et_2O bei Raumtemperatur

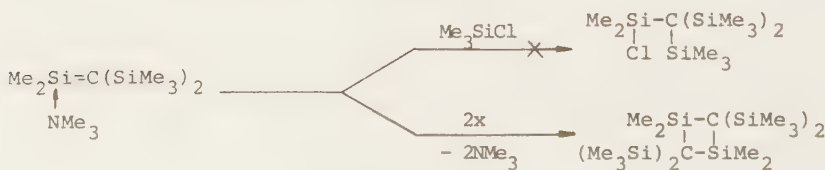
In ein angesetztes NMR-Rohr, welches 33 mg (0,12 mmol) $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ enthält, gibt man eine Lösung von 151 μl (1,2 mmol, 10fache Menge Me_3SiCl in 0,5 ml Et_2O). Man schmilzt das evakuierte NMR-Rohr ab und fertigt ein ^1H -NMR-Spektrum (90 MHz, ppm, Et_2O , e-TMS, Silylbereich) an, welches folgende Signale zeigt:

chem. Verschiebung	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
0,028 (s, 2Me ₃ Si), 0,375 (s, Me ₂ Si);	Me ₂ Si=C(SiMe ₃) ₂ NMe ₃	85	Vers. 2.5.3.
-0,330 (s, CH), 0,185 (s, 2Me ₃ Si), 0,505 (s, Me ₂ Si);	Me ₂ Si-C(SiMe ₃) ₂ Cl H	10	Lit. 1
0,058 (s, 2Me ₃ Si);	(Me ₃ Si) ₂ O	5	vgl. mit auth. Probe
0,400 (s, Me ₃ Si)	Me ₃ SiCl	Überschuß	vgl. mit auth. Probe

Nach zwei Wochen wird erneut ein ¹H-NMR-Spektrum aufgenommen, welches folgende Signallagen (90 MHz, ppm, Et₂O, TMS, Silyl-bereich) aufweist:

chem. Verschiebung	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
0,267 (s, 4Me ₃ Si), 0,550 (s, 2Me ₃ Si);	Me ₂ Si-C(SiMe ₃) ₂ (Me ₃ Si) ₂ C-SiMe ₂	85	Lit. 1
-0,330 (s, CH), 0,185 (s, 2Me ₃ Si), 0,505 (s, Me ₂ Si);	Me ₂ Si-C(SiMe ₃) ₂ ^{Anm.)} Cl H	10	Lit. 1
0,058 (s, 2Me ₃ Si);	(Me ₃ Si) ₂ O ^{Anm.)}	5	vgl. mit auth. Probe
0,400 (s, Me ₃ Si)	Me ₃ SiCl	Überschuß	vgl. mit auth. Probe

Ergebnis: Selbst bei langer Einwirkung von Me₃N·Me₂Si=C(SiMe₃)₂ auf Me₃SiCl ist kein Insertionsprodukt in die Si-Cl-Bindung zu beobachten, vielmehr tritt Dimerisation von Me₂Si=C(SiMe₃)₂ ein:



Anm.: In dem im großen Überschuß eingesetzten Me₃SiCl ist vermutlich neben (Me₃Si)₂O auch HCl enthalten, was zur Bildung von Me₂ClSiCH(SiMe₃)₂ führt.

3.4.3. En-Reaktionen

Versuch 76: Umsetzung von 1,1-Dimethyl-2,2-bis(trimethylsilyl)-1-silaethen-trimethylaminat ($\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$) mit 2-Methyl-1-propen (Isobuten) im Verhältnis 1 : 1 in Et_2O bei Raumtemperatur

Auf eine in flüssigem Stickstoff eingefrorene Lösung von 0,33 g (1,18 mmol) $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ in 10 ml Et_2O werden 0,066 g (1,18 mmol) Isobuten kondensiert. Man läßt auf Raumtemperatur kommen und fertigt ein ^1H -NMR-Spektrum an, welches folgende Signale zeigt (90 MHz, ppm, i-TMS, Et_2O , Silylbereich):

chem. Verschiebung	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
0,0650 (s, 2CH),	$\text{Me}_2\text{Si}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$		
0,136 (s, 4 Me_3Si),		48	s. unten
0,125 (s, 2 Me_2Si);	$\text{Me}_2\text{Si}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$		
-0,750 (s, CH),	$\text{Me}_2\text{Si}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$		
0,155 (s, 2 Me_3Si),		45	Lit. 4
0,177 (s, Me_2Si);			
0,250 (s, 4 Me_3Si),	$\text{Me}_2\text{Si}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$	7	Lit. 1
0,552 (s, 2 Me_2Si)	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}-\text{SiMe}_2$		

Im ÖV werden alle flüchtigen Bestandteile abgezogen und man nimmt bis 60°C/HV einen Vorlauf als Fifi-Destillat ab. Bei 90°C/HV destilliert man dann 2,2,4,4,8,8,10,10-Oktamethyl-6-methyleno-3,9-bis(trimethylsilyl)-2,4,8,10-tretasila-undekan (0,24 g, 0,5 mmol, 42% d. Theorie) als farblose Flüssigkeit.

Charakterisierung von 2,2,4,4,8,8,10,10-Oktamethyl-6-methyleno-3,9-bis(trimethylsilyl)-2,4,8,10-tretasila-undekan:

$\text{Me}_2\text{Si}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$

 $\text{Me}_2\text{Si}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$

farblose, ölige Flüssigkeit
 Kp.: 90°C/HV
 $\underline{M}_r$: 489,2 (MS: 488)

¹H-NMR-Spektren (90 MHz, ppm, i-TMS)

Lösungsmittel	chem. Verschiebung
Et ₂ O	-0,650 (s, 2CH), 0,136 (s, 4Me ₃ Si), 0,125 (s, 2Me ₂ Si), verdeckt, 4,400 (s, breit, =CH ₂);
CCl ₄	-6,90 (s, 2CH), 0,119 (s, 4Me ₃ Si), 0,141 (s, 2Me ₂ Si), 2,133 (s, 4CH), 4,317 (s, breit, =CH ₂)

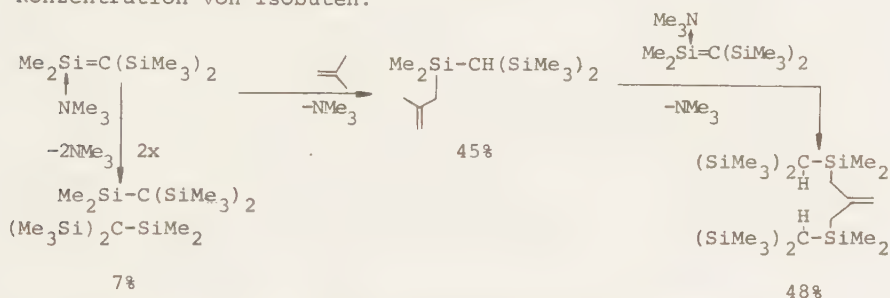
Massenspektrum 70eV:

$\frac{m}{z}$	relative Intensität %	wahrscheinliches Fragment
488	2	(M) ⁺
473	8	(M - 15) ⁺
415	10	(M - Me ₃ Si) ⁺
257	12	(Me ₂ SiC(SiMe ₃) ₂ C ₃ H ₅)
217	85	(Me ₂ SiCH(SiMe ₃) ₂) ⁺
201	24	(Me ₂ SiC(SiMe ₃)(SiMe ₂
145	8	(Me ₂ SiCHSiMe ₃) ⁺
130	11	(Me ₂ SiCHSiMe ₂) ⁺
129	44	(Me ₂ SiCSiMe ₂) ⁺
73	100	(Me ₃ Si) ⁺

Metastabiler Peak:

m [*] ber.	m [*] gef.	mögl. Zerfallsschritt	elim. Neutralteilchen
157,20	157,2	257 ⁺ - 56 → 201 ⁺	C ₄ H ₈

Ergebnis: Bei der stöchiometrischen Umsetzung von $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ mit Isobuten bildet sich primär ein En-Reaktionsprodukt, das mit noch nicht umgesetztem $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ teilweise eine weitere En-Reaktion eingeht. Das Dimerisationsprodukt entsteht bei abnehmender Konzentration von Isobuten.

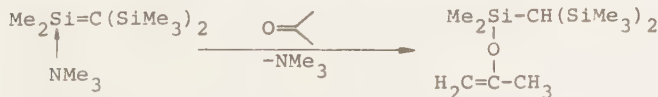


Versuch 77: Umsetzung von 1,1,-Dimethyl-2,2bis(trimethylsilyl)-1-sila-ethen-trimethylaminat
 $(\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2)$ mit Aceton im Überschuß
in Et_2O bei Raumtemperatur

Gibt man in ein NMR-Rohr, welches 30 mg (0,11 mmol) $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ in 0,4 ml Et_2O enthält, 0,07 ml (1,0 mmol, ca. 10-fache Menge) Aceton, so erhält man folgendes ^1H -NMR-Spektrum (90 MHz, ppm, Et_2O , i-TMS, Silylbereich):

chem. Verschiebung	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
-0,417 (s, CH),	$\text{Me}_2\text{Si}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$	100	Lit. 1
0,155 (s, 2 Me_3Si),	O		
0,303 (s, Me_2Si)	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3$		

Ergebnis: Mit Aceton im Überschuß geht $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ eine quantitativ verlaufende En-Reaktion ein:



3.4.4. [2+2] -Cycloadditionen

Versuch 78: Thermolyse von 1,1-Dimethyl-2,2-bis(trimethylsilyl)-1-sila-ethen-trimethylaminat
(Me₃N·Me₂Si=C(SiMe₃)₂) in Et₂O bei Raumtemperatur

Versuch 78a: Läßt man in einem abgeschmolzenen ¹H-NMR-Rohr eine etherische Lösung von Me₃N·Me₂Si=C(SiMe₃)₂ 3 Wochen bei Raumtemperatur stehen, so ergibt sich folgendes ¹H-NMR-Spektrum (90 MHz, ppm, Et₂O, i-TMS, Silylbereich):

chem. Verschiebung	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
0,258 (s, 2Me ₃ Si),	Me ₂ Si-C(SiMe ₃) ₂	100	Lit. 1
0,550 (s, 2Me ₂ Si)	(Me ₃ Si) ₂ C-SiMe ₂		

Versuch 78b: In einem abgeschmolzenen NMR-Rohr werden 0,085 g (0,31 mmol) Me₃N Me₂Si=C(SiMe₃)₂ - gelöst in 0,5 ml Et₂O - in verschiedenen Zeitabständen ¹H-NMR-spektroskopisch vermessen:

Zeit t [h]	0	3	60	97	121
% Me ₂ Si=C(SiMe ₃) ₂ ↑ NMe ₃	100	96	77	74	70
-ln $\frac{c}{c_0}$ *	0	0,04	0,26	0,32	0,35

* c=Konzentration von
Me₃N·Me₂Si=C(SiMe₃)₂

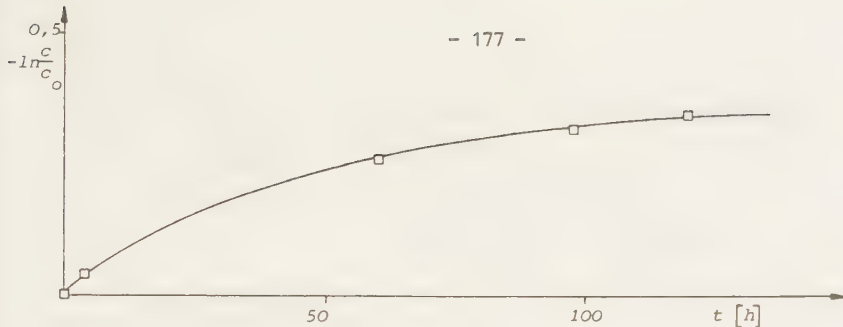
Ergebnis: Trägt man $-\ln \frac{c}{c_0}$ gegen die Zeit auf, so ergibt

sich keine Gerade des Typs $\ln \frac{c}{c_0} = -kt$, was den Schluß

nahelegt, daß für die Dimerationsreaktion:



die Konzentration an Me₃N·Me₂Si=C(SiMe₃)₂ als auch die stetig steigende Konzentration von NMe₃ eine Rolle spielt.



Versuch 79: Thermolyse von 1,1-Dimethyl-2,2-bis(trimethylsilyl)-1-sila-ethen-trimethylaminat
($\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$) in NMe_3 bei 120°C

Versuch 79a: In einem abgeschmolzenen NMR-Rohr werden 0,1 g (0,36 mmol) $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ zusammen mit 0,5 ml verflüssigtem NMe_3 ca. 1 Woche lang auf 120°C erhitzt. Danach zeigt ein ^1H -NMR-Spektrum (90 MHz, ppm, NMe_3 , Standard $\text{NMe}_3 = 2,300$ ppm) folgende Signale:

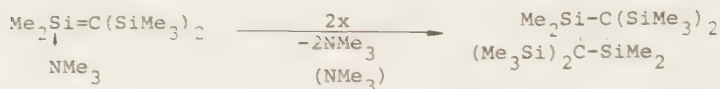
chem. Verschiebung	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
0,450 (s, 4 Me_3Si),	$\text{Me}_2\text{Si}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$	84	Lit. 1
0,761 (s, 2 Me_2Si);	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}-\text{SiMe}_2$		
0,412 (s, 2 Me_3Si),	unbekannt	5	-
0,863 (s, Me_2Si);			
-0,300 (s, 2CH),	$\text{Me}_2\text{Si}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$	11	Anm.) Lit. 1
0,098 (s, 4 Me_3Si),	O		
0,175 (s, 2 Me_2Si)	$\text{Me}_2\text{Si}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$		

Versuch 79b: Das NMR-Rohr aus Versuch 79a war zuvor bei 120°C thermolysiert worden, wobei in mehreren Zeitabständen ^1H -NMR-Spektren (Raumtemperatur) angefertigt wurden. Das Hydrolyseprodukt (11%, vgl.: Versuch 79a) ist im Folgenden nicht berücksichtigt, da es sofort entsteht und sich dann anteilmäßig nicht mehr ändert.

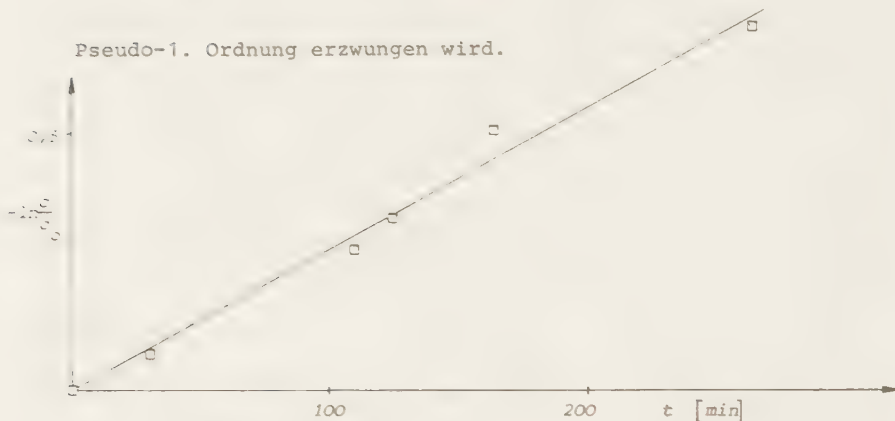
Zeit t [min]	0	30	110	125	165	265
% $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$	100	93	76	72	60	50
$-\ln \frac{c}{c_0}$	0	0,07	0,27	0,33	0,51	0,70

Anm.: Entsteht vermutlich durch H_2O im NMe_3 (Lösungsmittel).

Ergebnis: Die graphische Auftragung von $-\ln \frac{c}{c_0}$ gegen die Zeit t min ergibt eine Gerade des Typs $\ln \frac{c}{c_0} = -kt$ ($k = 4,5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$), was bedeutet, daß bei der Thermolyse in flüssigem NMe_3 für die Reaktion:



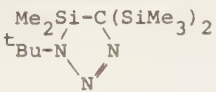
Pseudo-1. Ordnung erzwungen wird.



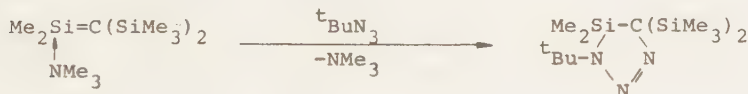
3.4.5. [2+3]-Cycloaddition

Versuch 80: Umsetzung von 1,1-Dimethyl-2,2-bis(trimethylsilyl)-1-sila-ethen-trimethylaminat
($\text{NMe}_3 \cdot \text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$) mit tert.-Butylazid
($^t\text{BuN}_3$) im Verhältnis 1 : 2 in Et_2O bei
Raumtemperatur

Zu 0,18 g (0,65 mmol) $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ - welche in einem Rundkolben in 10 ml Et_2O gelöst vorgelegt werden - gibt man unter Rühren bei Raumtemperatur 1,4 ml (1,3 mmol, doppelte Menge) $^t\text{BuN}_3$. Man zieht im UV das Lösungsmittel ab, ersetzt durch Bz (5 ml) und fertigt von der farblosen Lösung ein ^1H -NMR-Spektrum (90 MHz, ppm, Bz, i-TMS, Silylbereich) an:

chem. Verschiebung	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
0,172 (s, 2Me ₃ Si), 0,238 (s, Me ₂ Si), 1,330 (s, CMe ₃);		100	Lit. 24
0,917 (s, CMe ₃)	^t BuN ₃	Überschuß	vgl. mit auth. Probe

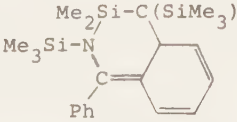
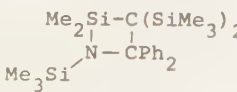
Ergebnis: In einer quantitativ verlaufenden Reaktion geht das Silaethen Me₂Si=C(SiMe₃)₂ - gebildet aus NMe₃·Me₂Si=C(SiMe₃)₂ - mit ^tBuN₃ eine [2+3]-Cycloaddition bereits bei Raumtemperatur ein:



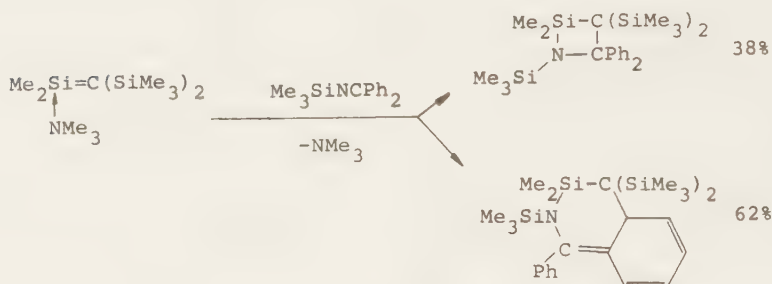
3.4.6. [2+4]-Cycloaddition

Versuch 81: Umsetzung von 1,1-Dimethyl-2,2-bis(trimethylsilyl)-1-sila-ethen-trimethylaminat (NMe₃·Me₂Si=C(SiMe₃)₂) mit N-Trimethylsilylbenzophenonimin (Me₃SiNCPh₂) im Verhältnis 1 : 2 in Et₂O bei Raumtemperatur

In einem Rundkolben werden 0,36 g (1,3 mmol) Me₃N·Me₂Si=C(SiMe₃)₂ - gelöst in 15 ml Et₂O - bei Raumtemperatur unter Rühren mit 0,7 ml (2,6 mmol, doppelte Menge) Me₃SiNCPh - gelöst in 5 ml Et₂O - versetzt. Ein ¹H-NMR-Spektrum der gelben Reaktionslösung (90 MHz, ppm, Et₂O, TMS, Silylbereich) zeigt folgende Signale):

chem. Verschiebung	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
0,108 (s, Me ₃ SiN), -0,102 (s, Me ₃ Si), 0,356 (s, Me ₃ Si), 0,438 (s, MeSi), 0,618 (s, MeSi);		62	Vers.2.4.3.
-0,120 (s, 2Me ₃ Si), -0,012 (s, Me ₃ SiN), 0,647 (s, Me ₂ Si)		38	Vers.2.4.3.
-0,032 (s, Me ₃ Si)	Me ₃ SiNCPh ₂	Überschuß	Lit.47

Ergebnis: Bei der Reaktion von $\text{NMe}_3 \cdot \text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ mit $\text{Me}_3\text{SiNCPh}_2$ in Et_2O bei Raumtemperatur bilden sich sowohl ein $[2+2]$ - als auch ein $[2+4]$ -Cycloaddukt in "gewöhnlichem" Ausbeute-Verhältnis (vgl. Kap. 2.4.3. und Lit. 9):



Versuch 82: Umsetzung von 1,1-Dimethyl-2,2-bis(trimethylsilyl)-1-sila-ethen-trimethylaminat
($\text{NMe}_3 \cdot \text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$) mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (DMB) im Verhältnis 1 : 5 in Et_2O
bei -78°C

Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 0,41 g (1,50 mmol) $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ in 20 ml Et_2O in einem Rundkolben gibt man 0,85 ml (7,5 mmol, 5-fache Menge) DMB. Ein Teil der farblosen Reaktionslösung wird in ein auf -78°C vorgekühltes NMR-Rohr gegeben und bei -78°C vermessen. Das ^1H -NMR-Spektrum (90 MHz, ppm, Et_2O , TMS, Silylbereich, -78°C) zeigt folgende Signale:

chem. Verschiebung	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
0,068 (s, $2\text{Me}_3\text{Si}$), 0,417 (s, Me_2Si);	$\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ NMe_3	88	2.5.3.
-0,417 (s, 2CH), 0,137 (s, $4\text{Me}_3\text{Si}$), 0,233 (s, $2\text{Me}_2\text{Si}$)	$\text{Me}_2\text{Si}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ O $\text{Me}_2\text{Si}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$	12 Anm.)	Lit. 1

Anm.: entsteht vermutlich beim Abfüllen des NMR-Rohres.

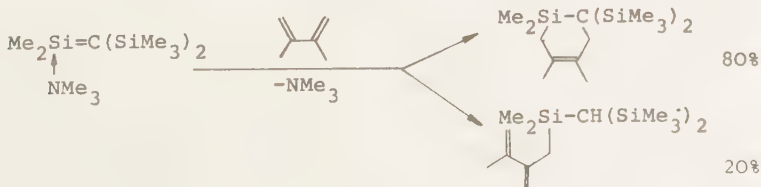
Man läßt die Probe im NMR-Gerät auf 0°C erwärmen und fertigt ein weiteres ¹H-NMR-Spektrum an, welches folgende Signale (90 MHz, ppm, Et₂O, TMS, Silylbereich, 0°C) aufweist:

chem. Verschiebung	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
0,028 (s, 2Me ₃ Si), 0,367 (s, Me ₂ Si);	$\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ ↑ NMe ₃	50	2.5.3.
-0,400 (s, 2CH), 0,150 (s, 4Me ₃ Si), 0,242 (s, 2Me ₂ Si);	$\text{Me}_2\text{Si}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ O $\text{Me}_2\text{Si}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$	12	Lit. 1
0,088 (s, 2Me ₃ Si), 0,165 (s, Me ₂ Si);	$\text{Me}_2\text{Si}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ 	30	Lit. 1
-0.600 (s, CH), 0,087 (s, 2Me ₃ Si), 0,107 (s, Me ₂ Si)	$\text{Me}_2\text{Si}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ 	8	Lit. 1

Läßt man im NMR-Gerät auf Raumtemperatur kommen, so ergibt sich folgendes ¹H-NMR-Spektrum (90 MHz, ppm, Et₂O, TMS, Silylbereich, Raumtemperatur):

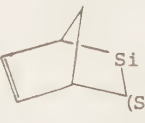
chem. Verschiebung	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
-0,394 (s, CH), 0,148 (s, 2Me ₃ Si), 0,240 (s, 2Me ₂ Si);	$\text{Me}_2\text{Si}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ O $\text{Me}_2\text{Si}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$	12	Lit. 1
0,086 (s, 2Me ₃ Si), 0,166 (s, Me ₂ Si);	$\text{Me}_2\text{Si}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ 	70	Lit. 1
-0,602 (s, CH), 0,085 (s, 2Me ₃ Si), 0,105 (s, Me ₂ Si)	$\text{Me}_2\text{Si}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ 	18	Lit. 1

Ergebnis: Setzt man DMB mit Me₃N·Me₂Si=C(SiMe₃)₂ in Et₂O in der Kälte um, so bilden sich - mit merklicher Reaktionsgeschwindigkeit bei 0°C - [2+4]-Cycloadditions- und En-Reaktionsprodukt im "gewohnten" Verhältnis (vgl. Versuch 51 und Lit. 49) von 80 : 20:

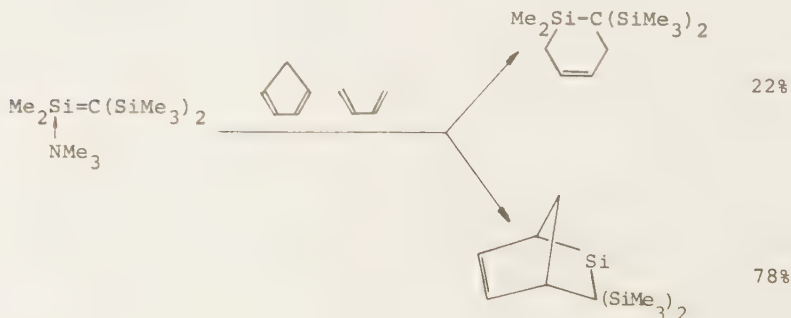


Versuch 83: Umsetzung von 1,1-Dimethyl-2,2-bis(trimethylsilyl)-1-sila-ethen-trimethylamin
 $(\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2)$ mit 1,3-Butadien und
 Cyclopentadien im Verhältnis 1 : 5 : 5 in
 Et_2O bei Raumtemperatur

Zu einer in flüssigem Stickstoff eingefrorenen Mischung aus 0,11 g (0,40 mmol) $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$, 0,165 ml (2,0 mmol, 5-fache Menge) Cyclopentadien und 5 ml Et_2O kondensiert man im Vakuum 0,11 g (2,0 mmol, 5-fache Menge) 1,3-Butadien. Nach dem Bestickstofften des Reaktionskolbens läßt man auf Raumtemperatur kommen und fertigt ein ^1H -NMR-Spektrum der farblosen Reaktionslösung an (90 MHz, ppm, Et_2O , TMS, Silylbereich):

chem. Verschiebung	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
0,125 (s, $2\text{Me}_3\text{Si}$), 0,195 (s, Me_2Si);	$\text{Me}_2\text{Si}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ 	22	Lit. 4
0,130 (s, Me_3Si), 0,183 (s, Me_3Si), 0,158 (s, Me_2Si), 0,342 (s, MeSi)		78	Versuch 54

Ergebnis: Bei der konkurrierenden Umsetzung von 1,3-Butadien und Cyclopentadien mit $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ bei Raumtemperatur erhält man die beiden [2+4]-Cycloaddukte im Verhältnis 22 : 78. Dieses Ergebnis ist durchaus mit dem aus den Versuchen 58 - 65 vergleichbar (26 : 74, $\text{Me}_3\text{SiNCPH}_2 \cdot \text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ als $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ -Quelle), was den Schluß auf das selbe reagierende Teilchen ($\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$) zuläßt:



3.4.7. Vergleichende Untersuchungen

Versuch 84: Umsetzung von 1,1-Dimethyl-2,2-bis(trimethylsilyl)-1-sila-ethen-trimethylaminat
(Me₃N·Me₂Si=C(SiMe₃)₂) mit THF in THF bei -78°C

Ein NMR-Rohr, das 8 mg (30 µmol) Me₃N·Me₂Si=C(SiMe₃)₂ enthält, wird auf -78°C gekühlt und mit 0,4 ml THF versetzt. Ein bei -80°C aufgenommenes ¹H-NMR-Spektrum (90 MHz, ppm, THF, TMS, -80°C) zeigt folgende Signallagen:

chem. Verschiebung	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
-0,004 (s, 2Me ₃ Si), 0,302 (s, Me ₂ Si), 2,071 (s, Me ₃ N);	Me ₂ Si=C(SiMe ₃) ₂ ↓ NMe ₃	81	Vers. 2.5.3.
-0,417 (s, 2CH), 0,101 (s, 4Me ₃ Si), 0,211 (s, 2Me ₂ Si)	Me ₂ Si-CH(SiMe ₃) ₂ O Me ₂ Si-CH(SiMe ₃) ₂	19 Anm.)	Lit. 1

Die gleiche Probe zeigt bei Raumtemperatur folgendes Spektrum (90 MHz, ppm, THF, TMS, Silylbereich, Raumtemperatur):

chem. Verschiebung	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
0,007 (s, 2Me ₃ Si), 0,342 (s, Me ₂ Si);	Me ₂ Si=C(SiMe ₃) ₂ ↓ NMe ₃	58	2.5.3.
0,245 (s, 4Me ₃ Si), 0,539 (s, 2Me ₂ Si);	Me ₂ Si-C(SiMe ₃) ₂ (Me ₃ Si) ₂ C-SiMe ₂	4	Lit. 1
-0,417 (s, 2CH), 0,133 (s, 4Me ₃ Si), 0,225 (s, 2Me ₂ Si)	Me ₂ Si-CH(SiMe ₃) ₂ O Me ₂ Si-CH(SiMe ₃) ₂	38	Lit. 1

Ergebnis: Selbst bei großem Überschuß an THF (Lösungsmittel) gelingt es nicht NMe₃ in der Verbindung Me₃N·Me₂Si=C(SiMe₃)₂ durch THF in ¹H-NMR-spektroskopisch nachweisbaren Mengen zu substituieren:



Anm.: Durch Luftfeuchtigkeit, die in der Kälte in das NMR-Rohr diffundiert.

Versuch 85: Umsetzung von 1,1-Dimethyl-2,2-bis(trimethylsilyl)-1-sila-ethen-trimethylaminat
(Me₃N·Me₂Si=C(SiMe₃)₂) mit Trimethylamin (NEt₃)
in Et₂O bei -78°C

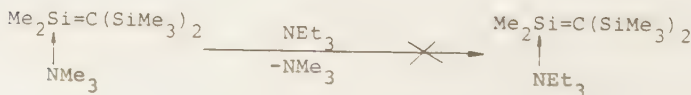
Bei -78°C werden in einem Rundkolben zu 0,88 g (3,21 mmol) Me₃N·Me₂Si=C(SiMe₃)₂ - gelöst in 30 ml Et₂O - 0,84 ml (6,0 mmol, etwa doppelte Menge) et₃N gegeben. Ein bei -80°C aufgenommenes ¹H-NMR-Spektrum (90 MHz, ppm, Et₂O, TMS, Silylbereich, -80°C) der farblosen Reaktionslösung zeigt folgende Signallagen:

chem. Verschiebung	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
0,068 (s, 2Me ₃ Si), 0,417 (s, Me ₂ Si);	Me ₂ Si=C(SiMe ₃) ₂ NMe ₃	93	2.5.3.
-0,403 (s, 2CH), 0,145 (s, 4Me ₃ Si), 0,232 (s, 2Me ₂ Si)	Me ₂ Si-CH(SiMe ₃) ₂ O Me ₂ Si-CH(SiMe ₃) ₂	7Anm.)	Lit.1

Nach 12 Stunden bei Raumtemperatur wird erneut ein ¹H-NMR-Spektrum (90 MHz, ppm, Et₂O, TMS, Raumtemperatur, Silylbereich) aufgenommen:

chem. Verschiebung	Zuordnung	%-Anteil	Charakterisierung
0,027 (s, 2Me ₃ Si), 0,385 (s, Me ₂ Si);	Me ₂ Si=C(SiMe ₃) ₂ NMe ₃	80	2.5.3.
-0,400 (s, 2CH), 0,148 (s, 4Me ₃ Si), 0,230 (s, 2Me ₂ Si);	Me ₂ Si-CH(SiMe ₃) ₂ O Me ₂ Si-CH(SiMe ₃) ₂	10	Lit.1
0,260 (s, 4Me ₃ Si), 0,550 (s, 2Me ₂ Si)	Me ₂ Si-C(SiMe ₃) ₂ (Me ₃ Si) ₂ C-SiMe ₂	10	Lit.1

Ergebnis: NMe₃ läßt sich in der Verbindung Me₃N·Me₂Si=C(SiMe₃)₂ nicht in ¹H-NMR-spektroskopisch nachweisbaren Mengen durch NEt₃ (vgl. 2.6.3.) substituieren (bei etwa doppelter NEt₃-Menge):



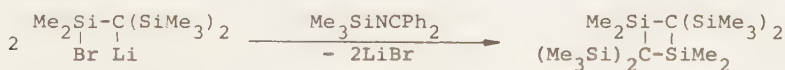
Anm.: Vermutlich durch Hydrolyse beim Abfüllen des NMR-Rohres.

Versuch 86: Umsetzung von Bromdimethylsilyl-bis(trimethylsilyl)-brommethan mit PhLi in Et₂O bei -100°C in Gegenwart von Me₃SiNCPh₂

Zu einer auf -100°C gekühlten Lösung von 0,14 g (0,37 mmol) Me₂BrSi-CBr(SiMe₃)₂ in 5 ml Et₂O werden 0,18 ml (0,37 mmol) PhLi-Lösung - verdünnt mit 2 ml Et₂O - unter Rühren getropft. Im bei Raumtemperatur aufgenommenen ¹H-NMR-Spektrum (90 MHz, ppm, Et₂O, Silylbereich) finden sich folgende Signale:

chem. Verschiebung	Zuordnung	%Anteil	Charakterisierung
0,258 (s, 4Me ₃ Si),	Me ₂ Si-C(SiMe ₃) ₂	100	Lit. 1
0,545 (s, 2Me ₂ Si)	(Me ₃ Si) ₂ C-SiMe ₂		

Ergebnis: Bei der thermischen Zersetzung von Me₂BrSi-CLi(SiMe₃)₂ in Gegenwart von Me₃SiNCPh₂ bildet sich nur das Dimerisationsprodukt von Me₂Si=C(SiMe₃)₂:



Versuch 87: Umsetzung von Bromdimethylsilyl-bis(trimethylsilyl)-brommethan mit PhLi in Et₂O:THF = 5:1 bei -100°C

Der Versuch wird analog zu Versuch 86 durchgeführt, mit 5 ml eines 1:5 Gemisches aus THF/Et₂O. Das bei Raumtemperatur aufgenommene ¹H-NMR-Spektrum (90 MHz, ppm, Et₂O/THF, silylbereich) zeigt folgende Signale:

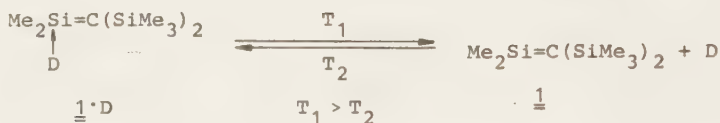
chem. Verschiebung	Zuordnung	%Anteil	Charakterisierung
0,262 (s, 4Me ₃ Si),	Me ₂ Si-C(SiMe ₃) ₂	100	Lit. 1
0,550 (s, 2Me ₂ Si)	(Me ₃ Si) ₂ C-SiMe ₂		

Ergebnis: Auch die Zersetzung von Me₂BrSi-CLi(SiMe₃)₂ in Gegenwart von THF im Überschuß führt zu keinem Addukt von THF und dem Silaethen Me₂Si=C(SiMe₃)₂, sondern lediglich zu dessen Dimerem.

D. ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE

1. Donoraddukte des Silaethens $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ (1)

Zur Darstellung des Silaethens $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ (1) geht man zweckmäßigerweise von Donoraddukten des Typs 1·D aus, welche sich nach der Gleichung



bei tiefen Temperaturen bilden und 1 wiederum bei höheren Temperaturen freisetzen. Als Donoren D dienen Lewis-Basen wie THF, $\text{Me}_3\text{SiNCPh}_2$, NEt_3 , Pyridin und NMe_3 (vgl. Kap. 1.1.), aber auch Halogenid-Ionen, so daß die in früheren Arbeiten^{1,4)} beschriebenen "Salzquellen" des Typs $\text{Me}_2\text{XSi-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ (X = Halogen) als Donoraddukte von 1 betrachtet werden können.

Die Stabilität der Speicher für 1 nimmt mit wachsender Konzentration und Basizität von D zu (vgl. Kap. 1.2.). So zersetzt sich etwa 1· NMe_3 in Et_2O bereits bei Raumtemperatur langsam, während es in flüssigem Trimethylamin auch bei 100°C noch leidlich stabil ist; das Addukt 1· NEt_3 ist in Et_2O bereits bei -78°C metastabil, während ein THF-Addukt in Et_2O auch bei sehr tiefen (<-100°C) Temperaturen nicht erhalten werden konnte.

Die im Zuge von Reaktionen der Addukte 1·D mit anderen Reaktanden erfolgende Substitution von D durch D' kann sowohl auf assoziativem ($\text{S}_{\text{N}}2$):

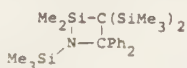


als auch auf dissoziativem ($\text{S}_{\text{N}}1$) Wege erfolgen (vgl. 1.3.):

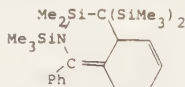


(D' z.B. Ene, Diene)

Eine Sonderstellung nimmt das Addukt $\underline{1} \cdot \text{Me}_3\text{SiNCPh}_2$ ein, das sich durch Bildung der $[2+2]$ - bzw. $[2+4]$ -Cycloaddukte



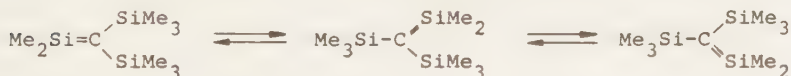
2a



2b

stabilisiert. Die Addukte 2a, b - die bei Temperaturen $>70^\circ\text{C}$ das Silaethen 1 wieder freisetzen - reagieren stets nach dem $\text{S}_{\text{N}}1$ -Mechanismus und stellen auf Grund ihrer guten Handhabbarkeit (hydrolyse- und sauerstoffunempfindlich) besonders gute 1-Quellen dar (vgl. Kap. 1.1.2.).

Das Silaethen 1 ist, wie anhand der Thermolyse von 2a, b gezeigt werden konnte (vgl. Kap. 1.4.1.) im Sinne von



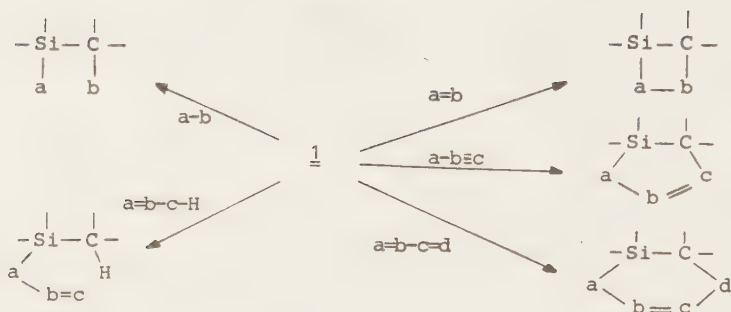
ein fluktuierendes Molekül.

Die Addukte 1·D stabilisieren sich (vgl. Kap. 1.4.2., 1.4.3.) entweder durch Abdissoziation von D und anschließender Dimerisierung (also intermolekular ohne Beteiligung von D) oder durch Reaktionen mit dem Donor z.B.:

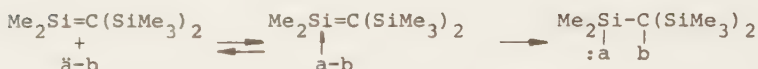


2. Reaktivität des Silaethens $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ (1)

Das Silaethen 1 vermag Insertionsreaktionen in a-b-Bindungen, En-Reaktionen mit $\text{a}=\text{b}-\text{c}-\text{H}$, sowie mit Doppelbindungssystemen der Typen $\text{a}=\text{b}$, $\text{a}-\text{b}=\text{c}$ und $\text{a}=\text{b}-\text{c}=\text{d}$ $[2+2]$ -, $[2+3]$ -, $[2+4]$ -Cycloadditionsreaktionen einzugehen:



- Insertionsreaktionen von 1 verlaufen offenbar über einen Zweistufenmechanismus:



wobei die Adduktbildung von 1 mit den eingesetzten Aminen und Alkoholen geschwindigkeitsbestimmend ist, wie durch Reaktivitätsstudien gezeigt werden konnte (vgl. Kap. 2.1.).

- En-Reaktionen und [2+4]-Cycloadditionen von 1 verlaufen auffallend substrat- und regiospezifisch, so daß ein einstufiger Synchronmechanismus wahrscheinlich ist (vgl. Kap. 2.2., 2.5.).
- [2+3]-Cycloaddukte - die im allgemeinen thermolabile Vorstufen für Silaketimine darstellen ²⁴⁾ - können im Falle von 1-NMe₃ als 1-Quelle und dem Azid ^tBuN₃ bei Raumtemperatur dargestellt werden, wobei jedoch der Mechanismus der [2+3]-Cycloaddition hinsichtlich Ein- bzw. Zweistufigkeit nicht geklärt werden konnte (vgl. Kap. 2.4.).
- Mit nucleophilen Enen (z.B. Methylvinylether) bildet 1 [2+2]-Cycloaddukte, wobei ein Zweistufenmechanismus wahrscheinlich ist.

E. LITERATURVERZEICHNIS

1. Doktorarbeit G.Preiner, Universität München, 1979.
2. N.Wiberg und G.Preiner, Angew.Chem., 90 (1978) 393.
3. Diplomarbeit G.Wagner, Universität München, 1980.
4. Doktorarbeit O.Schieda, Universität München, 1983.
5. N.Wiberg, G.Wagner, Veröffentl. in Vorbereitung.
6. Doktorarbeit G.Wagner, Universität München, 1985.
7. N.Wiberg, G.Wagner und G.Müller, Angew.Chem., 97 (1985) 220.
8. A.G.Brook, F.Abdesaken, B.Gutekunst, G.Gutekunst und R.K.Kallury, J.Chem.Soc.Chem.Com., (1981) 191.
9. N.Wiberg, G.Preiner und O.Schieda, Chem.Ber., 114 (1981) 3518.
10. L.E.Gusel'nikov, N.S.Nametkin und V.M.Vdovin, Acc.Chem. Res., 8 (1975) 18.
11. L.E.Gusel'nikov, N.S.Nametkin, Chem.Rev., 79 (1979) 529.
12. B.Coleman und M.Jones, Jr., Rev.Chem.Intermediates, 4 (1981) 297.
13. R.B.Woodward und R.Hoffmann, Angew.Chem., Int.Ed.Engl., 8 (1969) 781.
14. R.T.Morrison und R.N.Boyd, Lehrbuch der Organischen Chemie, 1977.
15. N.Wiberg, J.Organomet.Chem., 273 (1984) 141.
16. H.M.R.Hoffmann, Angew.Chem., 81 (1969) 597.
17. S.Inagaki, H.Fujimoto und K.Fukui, J.Am.Chem.Soc., 98 (1976) 4693.
18. P.D.Bartlett, Science(Washington), 159 (1968) 833.
19. K.Alder, F.Pascher und A.Schmitz, Chem.Ber., 76 (1943) 27.
20. I.Ugi und R.Herges, Angew.Chem., 97 (1985) 596.

21. W.A.Thaler und B.Franzius, J.Org.Chem., 29 (1985) 2226.
22. H.R.Christen, Grundlagen d.org.Chemie, 1975.
23. N.S.Nametkin, L.E.Grusel'nikov, R.L.Ushakova und V.M.Vdovin, Izv.Akad.Nauk SSSR, Ser.Khim., (1971) 1840.
24. Doktorarbeit P.Karampatses, Universität München, 1985.
25. Diplomarbeit K.Schurz, Universität München, 1982.
26. K.C.Brannock, A.Bell, R.D.Burpitt und C.A.Kelly, J.Org.Chem., 26 (1981) 625.
27. R.Huisgen, Acc.Chem.Res., 10 (1977) 117.
28. R.Huisgen, Acc.Chem.Res., 10 (1977) 199.
29. P.D.Bartlett, Q.Rev., Chem.Soc., 24 (1970) 473.
30. R.Huisgen, Pure Appl.Chem., 53 (1981) 171.
31. R.Huisgen, Angew.Chem., 75 (1963) 604.
32. R.Huisgen, Angew.Chem., 75 (1963) 742.
33. O.Diels und K.Alder, Liebigs Ann.Chem., 460 (1928) 98.
34. K.Alder und G.Stein, Angew.Chem., 50 (1937) 510.
35. J.Sauer, H.Wiest und A.Mielert, Chem.Ber., 97 (1964) 3183.
36. K.Alder, Experientia Supplementum II, (1955) 86.
37. J.Sauer, Angew.Chem., 79 (1967) 76.
38. M.E.Squillacote, R.S.Sheriddan, O.L.Chapman und F.A.L.Anet, J.Am.Chem.Soc., 101 (1979) 3657.
39. J.C.Tai und N.L.Allinger, J.Am.Chem.Soc., 98 (1976) 7928.
40. J.Sauer und R.Sustmann, Angew.Chem., 92 (1980) 773.
41. R.F.Hudson, Tetrahedron, 33 (1977) 523.
42. J.A.Titov, Russ.Chem.Rev., (1962) 267.
43. M.F.Shostakovski und K.H.I.Kondrat'ev, Izv.Akad.Nauk SSSR, Otdel.Khim. Nauk, (1956) 811.
44. Houben-Weyl, Methoden d.org.Chemie, Band XIII/5 (1980).

45. D.Seyferth, R.L.Lambert Jr. und E.M.Hanson,
J.Organomet.Chem. 24 (1970) 647.
46. N.Wiberg, G.Preiner und O.Schieda, Chem.Ber.,
114 (1981) 2087.
47. L.Chan und E.G.Rochow, J.Organomet.Chem.,
9 (1966) 231.
48. J.L.Speier, J.Am.Chem.Soc., 73 (1951) 826.
49. N.Wiberg, G.Preiner, O.Schieda und G.Fischer,
Chem.Ber., 114 (1981) 3505.
50. G.Jacobsen, Chem.Ber., 8 (1875) 1519.
51. M.Rapp, Liebigs Ann.Chem., 224 (1884) 158.
52. L.W.Breed und R.L.Elliot, J.Organomet.Chem.,
11 (1968) 447.
53. M.Weidenbruch und H.Pesel, Z.Naturforsch.,
33b (1979) 1465.
54. P.M.Nowakowski und L.H.Sommer, J.Organomet.Chem.,
178 (1979) 95.
55. Hollemann-Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie,
(1985) 414.
56. M.Link, Doktorarbeit in Vorbereitung.
57. Doktorarbeit H.Bayer, Universität München, 1979.

Lebenslauf

Name:	Hubert Köpf
Anschrift:	Wörthstraße 18 a D-8000 München 80 Tel. 089/4483379
Geburtsdatum:	07.04.1955
Geburtsort:	München
Staatsangehörigkeit:	deutsch
Vater:	Hubert Köpf, Polizeibeamter a.D.
Mutter:	Wilfriede, geb. Leinberger
Ehefrau:	Ursula, geb. Algermissen
1961 - 1965	Volksschule an der Implerschule, München
1965 - 1974	Klenze-Gymnasium, München
1974	Abitur
1974 - 1975	Grundwehrdienst
ab WS 1975/76	Studium der Chemie an der Universität München
Juli 1978	Diplomvorprüfung
Juli 1980	Diplomhauptprüfung
Sept.1980 - April 1981	Diplomarbeit am Institut für Anorganische Chemie der Universität München bei Prof. Dr.N.Wiberg
1981 - 1985	Doktorarbeit am o.a. Institut bei Prof. Dr.N.Wiberg über das Thema "Speicherung und Reaktivität des Silaethens $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ "
1981 - 1982	wissenschaftlicher Mitarbeiter am o.a. Institut bei Prof.Dr.N.Wiberg
1982 - 1985	wissenschaftlicher Assistent am o.a. Institut

